

**INCORPORAÇÃO DE FLUORSILANO DURANTE ANODIZAÇÃO DE LIGA DE
ALUMÍNIO PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA**

Alessandra Konrath

00259817

Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre, dezembro de 2018.

ALESSANDRA KONRATH

**INCORPORAÇÃO DE FLUORSILANO DURANTE ANODIZAÇÃO DE LIGA DE
ALUMÍNIO PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA**

Trabalho de Diplomação, apresentado a
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, como requisito para conclusão do
curso de Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Professora Dra. Liane Roldo

Professora Dra. Jane Zoppas Ferreira

Professor Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre, dezembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dick meus agradecimentos pela oportunidade de conhecer o mundo acadêmico e confiar no meu trabalho. Sou grata pelo enorme conhecimento transmitido. Graças a ele, encontrei o caminho que quero seguir.

Ao Thiago por todo apoio e auxílio que permitiram que esse trabalho fosse realizado. Aos demais colegas do Eletrocorr que foram importantes nessa caminhada. À minha amiga Carolina que, com os melhores conselhos, me ajudou a chegar até aqui.

Ao meu pai e minha mãe, Ademir e Cíntia, que durante toda a minha vida foram meus maiores apoiadores e minha inspiração.

Ao Bruno, meu namorado, por ser a primeira pessoa ao meu lado durante esse período. Agradeço pelos incontáveis momentos de apoio e por todo o carinho e amor.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Anodização de alumínio.....	15
3.1.1 Anodização sulfúrica.....	17
3.2 Molhabilidade.....	18
3.2.1 Determinação do ângulo de contato estático.....	18
3.2.2 Modelo de Wenzel.....	19
3.2.3 Modelo de Cassie-Baxter.....	20
3.3 Silanos.....	20
3.3.1 Métodos de aplicação.....	21
3.3.2 Perfluorooctil-trietóxisilano.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Materiais.....	24
4.2 Métodos.....	24
4.2.1 Preparo das amostras.....	25
4.2.2 Anodização.....	26
4.3 Caracterização.....	27

4.3.1 Anodização.....	27
4.3.2 Ângulo de contato.....	28
4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada.....	28
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
4.3.5 Microscopia Óptica.....	28
4.3.6 Voltametria.....	28
4.3.7 Cronoamperometria.....	29
4.3.8 Névoa Salina.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 Anodização.....	30
5.2 Ângulo de contato.....	33
5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada.....	36
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
5.5 Voltametria.....	49
5.6 Cronoamperometria.....	50
5.7 Névoa Salina.....	53
6 CONCLUSÕES.....	58
7 TRABALHOS FUTUROS.....	59
REFERÊNCIAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Morfologia do óxido poroso obtido por anodização (elaborada pela autora).....	15
Figura 3.2	Esquema da migração de íons nas interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito (YEROKHIN, KHAN, 2010).....	16
Figura 3.3	Crescimento do óxido em condições galvanostáticas (a) e potenciostáticas (b) (adaptada, YEROKHIN e KHAN 2010).....	17
Figura 3.4	Esquema de uma gota sobre uma superfície plana.....	18
Figura 3.5	Esquema do procedimento para determinação do ângulo de contato estático (LAW <i>et al</i> , 2016).....	19
Figura 3.6	Penetração da gota segundo modelos de Wenzel e Cassie-Baxter (LAW <i>et al</i> , 2016).....	20
Figura 3.7	Diagrama esquemático do método de fabricação de membranas de óxido anódico de alumínio usando três diferentes silanos (adaptado, VOELCKER, 2009).....	21
Figura 3.8	Mecanismo de revestimento com 3-aminopropiltrietóxisilano (adaptado, CHEN <i>et al</i> , 2010).....	22
Figura 3.9	Molécula de perfluorooctil-trietóxisilano (PFOTES).....	23
Figura 4.1	Fluxograma dos métodos utilizados para preparação e caracterização das amostras.....	25
Figura 4.2	Célula eletrolítica utilizada na anodização das amostras.....	26
Figura 5.1	Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com 10% H ₂ SO ₄ e 90% H ₂ O.....	30
Figura 5.2	Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com 10% H ₂ SO ₄ , 80% etanol e 10% H ₂ O.....	31
Figura 5.3	Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com PFOTES 2% no tempo 0.....	32
Figura 5.4	Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com PFOTES 2% após uma semana.....	33

Figura 5.5	Comportamento do ângulo de contato em função do eletrólito para as amostras de alumínio AA1100 (considerando a média das medidas).....	34
Figura 5.6	(a) Anodização sulfúrica (ângulo de contato de 45,6°); (b) Anodização com 80% etanol (ângulo de contato de 76,1°); (c) Anodização com adição de 2% de PFOTES (ângulo de contato de 124,0°).....	35
Figura 5.7	Variação do ângulo de contato de amostras de alumínio AA1100 anodizadas com o aumento da concentração de PFOTES.....	35
Figura 5.8	Variação do ângulo de contato com o tempo após preparo de eletrólito para amostras de alumínio AA1100.....	36
Figura 5.9	Espectro FTIR-ATR de amostras anodizadas de alumínio AA1100.....	37
Figura 5.10	Espectro FTIR-ATR de amostras anodizadas de alumínio AA1100, no qual a curva em vermelho corresponde a amostra de anodização sulfúrica e a curva em preto corresponde a amostra anodizada com adição de 2% de PFOTES.....	38
Figura 5.11	Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica (10% H ₂ SO ₄ e 90% H ₂ O).....	39
Figura 5.12	Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica (10% H ₂ SO ₄ , 10% H ₂ O e 80% etanol).....	40
Figura 5.13	Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES (10% H ₂ SO ₄ , 10% H ₂ O e 80% etanol).....	41
Figura 5.14	Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 3% de PFOTES após fratura (10% H ₂ SO ₄ , 10% H ₂ O e 80% etanol).....	42
Figura 5.15	Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES após fratura (10% H ₂ SO ₄ , 10% H ₂ O e 80% etanol).....	43
Figura 5.16	Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES após fratura (10% H ₂ SO ₄ , 10% H ₂ O e 80% etanol).....	44
Figura 5.17	Mapa de composição elementar com energia de 15 keV.....	45
Figura 5.18	Imagem de MEV com energia de 7 keV.....	46

Figura 5.19	Mapa de composição elementar com energia de 7 keV.....	46
Figura 5.20	Imagem de MEV com os dois pontos analisados por EDS.....	47
Figura 5.21	Espectro do ponto 1.....	48
Figura 5.22	Espectro do ponto 2.....	48
Figura 5.23	Silanização durante a formação do óxido anódico.....	49
Figura 5.24	Gráfico da densidade de corrente em função do potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio do alumínio AA1100.....	50
Figura 5.25	Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de cronoamperometria de amostras anodizadas de alumínio AA1100.....	51
Figura 5.26	Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de cronoamperometria de amostras anodizadas de alumínio AA1100 com eixo das abscissas em logarítmo base 10.....	52
Figura 5.27	Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de cronoamperometria de amostras anodizadas de alumínio AA1100 após a função smooth (1500 pontos).....	53
Figura 5.28	Superfície das amostras após ensaio de névoa salina. (a) anodização sulfúrica; (b) anodização sulfúrica-alcoólica; (c) anodização sulfúrica alcoólica com 2% PFOTES.....	54
Figura 5.29	Imagens de MO da amostra de anodização sulfúrica e submetida à névoa salina por 24h. (a) região central (b) região próxima a resina....	55
Figura 5.30	Imagem de MO da amostra anodizada com etanol e submetida à câmara de névoa salina por 24h.....	55
Figura 5.31	Imagem de MO da amostra anodizada com 2% PFOTES e submetida à câmara de névoa salina por 24h.....	56
Figura 5.32	Imagem de MO da amostra de anodização sulfúrica e submetida à câmara de névoa salina por 48h.....	56
Figura 5.33	Imagens de MO da amostra anodizada com etanol e submetida à câmara de névoa salina por 48h. (a) pite e corrosão filiforme; (b) região apenas com corrosão filiforme.....	57
Figura 5.34	Imagens de MO da amostra anodizada com 2% PFOTES e submetida à câmara de névoa salina por 48h. (a) vista geral; (b) detalhe.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Composição química do alumínio AA1100.....	24
Tabela 4.2.	Composição química do alumínio AA2024.....	24
Tabela 4.3	Soluções utilizadas para anodização das amostras.....	27
Tabela 5.1	Tensão estacionária e derivada da tensão pelo tempo para os diferentes eletrólitos, considerando os 3 primeiros segundos de anodização.....	32
Tabela 5.2	Derivada da tensão pelo tempo para o mesmo eletrólito com adição de 2% de PFOTES, considerando os 3 primeiros segundos de anodização.....	33
Tabela 5.3	Densidade de poros aproximada dos óxidos produzidos com os diferentes eletrólitos utilizados.....	44
Tabela 5.4	Composição elementar obtida para energia de 15 keV.....	45
Tabela 5.5	Composição elementar obtida para energia de 7 keV.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de raios - X característicos por energia dispersiva
MO	Microscopia Óptica
PFOTES	Perfluorooctil-trietóxisilano
SAA	Anodização Sulfúrica Tradicional

RESUMO

A resistência à corrosão de ligas de alumínio é frequentemente aumentada pelo processo de anodização por meio da produção de uma camada porosa de alumina quimicamente resistente e muito aderente. Entretanto, o óxido produzido por anodização sulfúrica tradicional (SAA) produz uma superfície hidrofílica. A possibilidade de aplicações como auto-limpeza e inibição da corrosão motivam estudos para a produção de novas superfícies hidrofóbicas. Uma alternativa é a inserção de grupos orgânicos para conferir à liga características hidrofóbicas. O objetivo deste trabalho foi produzir um óxido hidrofóbico sobre ligas de alumínio por anodização e silanização simultâneas para aumentar a resistência à corrosão. Foi utilizado alumínio AA1100 para anodização sulfúrica-alcoólica com adições de 0, 1, 2 e 3% de Perfluorooctil-trietóxisilano (PFOTES). Foram obtidos ângulos de contato de até 124°. Alumínio 99,999% foi anodizado com PFOTES e a fixação do fluorsilano foi confirmada na análise MEV-EDS. A fim de verificar o efeito do tratamento superficial desenvolvido, foi escolhida uma liga com menor resistência à corrosão. Amostras de alumínio AA2024 anodizadas foram submetidas ao ensaio de névoa salina. Verificou-se uma diminuição considerável da corrosão atmosférica expressa por uma quantidade muito menor na densidade de pites para os tratamentos desenvolvidos em comparação com amostras produzidas por anodização SAA convencional.

ABSTRACT

The corrosion resistance of Aluminum alloys is commonly increased by the anodizing process resulting in the growth of a firm adherent and chemically resistant alumina layer. However, the alumina layer produced by conventional sulfuric acid anodizing (SAA) shows hydrophilic character. Possible applications arising from self-cleaning properties and higher corrosion resistance motivate the research on the development of new hydrophobic surfaces. A promising route lies in the incorporation of organic groups on the surface of the respective alloys. The aim of the present work was the production of a hydrophobic oxide on Aluminum alloys by the anodizing with simultaneous silanization to enhance the corrosion resistance. The AA1100 alloy was employed for that sulfuric-ethanolic anodizing with additions of 0, 1, 2 and 3% Perfluorooctyl-triethoxysilane (PFOTES). Contact angles up to 124° were obtained. Aluminum 99.999% was anodized with PFOTES and fixation of fluorsilane was confirmed in SEM-EDS analysis. The anodized AA2024 alloy samples were subjected to the salt spray test. The developed treatments show a significantly less atmospheric corrosion concerning a much lower density of pits comparing to conventional SAA.

1 INTRODUÇÃO

As propriedades do alumínio e suas ligas, tais como baixa densidade, resistência à corrosão e excelente trabalhabilidade, despertam o interesse para o uso desses materiais. No alumínio puro uma camada de óxido é formada naturalmente no processo de oxidação que funciona como uma barreira física aumentando a resistência à corrosão. Porém, ela não fornece uma proteção efetiva em condições severas. Com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão, a possibilidade de fabricação de outros revestimentos tem sido estudada. “A fabricação de uma superfície superhidrofóbica em liga de alumínio possui importância, pois pode ser usada para a inibição da corrosão e oxidação de ligas de alumínio” (LIU *et al*, 2013). A possibilidade de aplicações como auto-limpeza e inibição da corrosão motivam estudos para a produção de novas superfícies hidrofóbicas.

Uma alternativa é a inserção de grupos orgânicos para conferir à liga características hidrofóbicas. Wang *et al*, em 2012, estudaram a formação de um filme polimérico de n-octiltrietóxisilano por imersão e cura sobre substrato de liga de alumínio. Demopoulos (2017) obteve o revestimento silânico também por imersão durante 24 horas em solução com etanol de diferentes silanos e posterior cura. O revestimento silânico aumentou a resistência à corrosão e a vida útil das placas metálicas.

Essencialmente, os métodos existentes têm duas etapas: a formação de uma superfície rugosa e a modificação ou funcionalização desta superfície para diminuir sua energia livre superficial. Liu *et al* (2013) produziram a superfície rugosa por anodização. Em uma segunda etapa, a superfície foi modificada com polímeros e um silano foi usado como agente compatibilizante. Variáveis do processo de anodização e do revestimento foram testadas. Assim foi obtida uma superfície superhidrofóbica na liga de alumínio com 162° de ângulo de contato. Brassard (2012) realizou a síntese de nanopartículas de sílica de 120 nm de diâmetro via *Stober* e funcionalizou com fluoroalquilsilano em etanol. A deposição foi feita via *spin-coating* em substrato de alumínio, obtendo um revestimento superhidrofóbico. Whelan (2013) produziu filmes por sol-gel com tetraetilortossilicato (TEOS) e feniltrietóxisilano (PhTEOS) para a impermeabilização de uma liga de alumínio anodizada em ácido sulfúrico, ácido oxálico e ácido fosfórico. Kehrwald (2009) produziu um revestimento a partir de um *primer*, constituído por grupos silanóis e funções epóxi, e um fluorsilano, constituído de grupos silanóis e CF_x depositado em aço inoxidável.

Neste contexto, esse trabalho teve como objetivo obter uma superfície hidrofóbica a partir da incorporação de perfluorooctil-trietóxisilano (PFOTES) no óxido produzido por anodização em apenas uma etapa para aumento da resistência à corrosão atmosférica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Incorporar perfluorooctil-trietóxisilano (PFOTES) ao banho de anodização sulfúrica de ligas de alumínio e produzir um óxido hidrofóbico a fim de aumentar a resistência à corrosão da liga.

2.2 Objetivos específicos

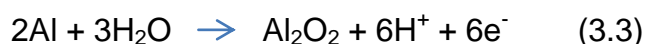
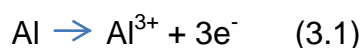
- Determinar o ângulo de contato de amostras de alumínio AA1100 anodizadas em solução contendo etanol e adições de PFOTES;
- Examinar a morfologia dos poros, determinando espessura do óxido produzido, diâmetro de poro e densidade de poros;
- Avaliar a fixação de PFOTES no óxido por MEV-EDS em alumínio 99,999% anodizado com solução sulfúrica-alcoólica e PFOTES;
- Avaliar a resistência à corrosão através de ensaio eletroquímico de cronoamperometria em amostras anodizadas de alumínio AA1100 e análise da superfície de amostras de alumínio AA2024 anodizadas após ensaio em câmara de névoa salina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Anodização de alumínio

Segundo Lee (2014), uma camada compacta de óxido de 2 a 3 nm é formada naturalmente no alumínio puro. Entretanto, esse filme é extremamente delgado e sensível a agentes corrosivos como cloretos.

Quando uma liga de alumínio é polarizada anodicamente, os ânions migram para o ânodo (polo positivo) e os cátions migram para o cátodo (polo negativo). Em soluções aquosas, os ânions reagem com o alumínio, conforme Equações 3.1-3.3 (LEE 2014).



Muitas propriedades como dureza, resistência à corrosão e resistência à abrasão podem ser alteradas por anodização de alumínio em eletrólitos ácidos. Além disso, devido à sua alta porosidade, os filmes de óxido formado servem como uma boa base de adesão para galvanoplastia, pintura e decoração semipermanente (LEE, 2014).

O óxido poroso é formado por uma fina camada de óxido barreira, em contato com o metal, e uma camada porosa relativamente espessa, composta por nanoporos cilíndricos em células hexagonais, como está apresentado na Figura 3.1.

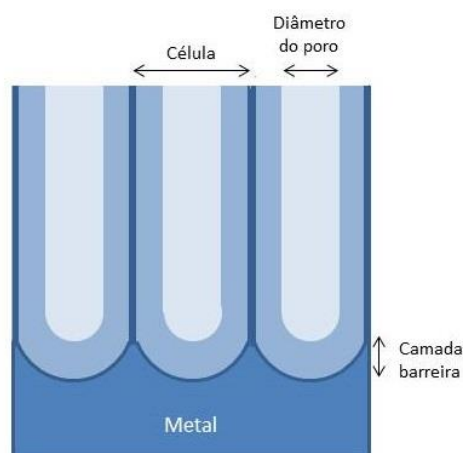


Figura 3.1. Morfologia do óxido poroso obtido por anodização (elaborada pela autora).

O óxido de alumínio produzido por anodização pode apresentar duas morfologias, dependendo da natureza do eletrólito: barreira (não poroso) e poroso.

A anodização barreira ocorre quando o óxido é praticamente insolúvel no eletrólito, tais como boratos, oxalatos e citratos. Forma-se uma camada de filme aderente, compacto, extremamente delgado e dielétrico. Ocorre em eletrólitos com pH neutro e tensões relativamente altas. A alumina (Al_2O_3) cresce simultaneamente nas interfaces óxido/eletrólito e metal/óxido, pela saída de Al^{3+} e $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ (YEROKHIN, KHAN, 2010).

Na anodização porosa, os produtos das reações são parcialmente solúveis no eletrólito, como ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido fosfórico e ácido crômico. Um filme aderente é formado, mas o crescimento dessa camada inicial é acompanhado com a dissolução localizada de óxido, produzindo um arranjo regular de poros. A migração de íons está representada na Figura 3.2. Nesse caso, o óxido cresce na interface metal/óxido devido à migração interna de íons O^{2-} e OH^- . Os cátions Al^{3+} migram para fora em direção à interface óxido/eletrólito e não contribuem para o crescimento de óxido na interface óxido/eletrólito (YEROKHIN, KHAN, 2010).

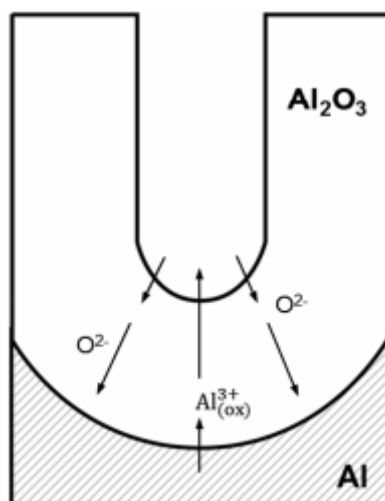


Figura 3.2. Esquema da migração de íons nas interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito (YEROKHIN, KHAN, 2010).

Segundo Yerokhin e Khan (2010), o crescimento do filme ocorre principalmente na interface metal/óxido, ou seja, o filme cresce a partir de dentro. Logo a parte externa da camada está sempre em contato com o eletrólito e pode ser dissolvida em alguns pontos. Os poros são mais estreitos na parte superior do que perto do substrato metálico.

Jenny (1950) aponta que as propriedades dos filmes produzidos anodicamente dependem de variáveis do processo de oxidação, tais como temperatura, concentração e natureza do eletrólito, densidade de corrente ou voltagem e composição do metal base. As propriedades são modificadas com a

adição química no eletrólito, assim como a presença de impurezas. A quantidade de óxido formado no processo de anodização é proporcional à quantidade de corrente elétrica.

Em condições galvanostáticas, a espessura dos filmes de óxido aumenta linearmente com o tempo. A Figura 3.3, apresenta evolução da tensão (na anodização galvanostática) e da corrente (na anodização potencioestática) ao longo do tempo e o crescimento do óxido do tipo poroso. No estágio I, a camada barreira é formada e o potencial aumenta linearmente com o tempo para manter a campo constante durante o processo. A taxa de crescimento de óxido é constante e proporcional à densidade de corrente aplicada e o potencial aumenta com a espessura do óxido. No estágio II, o potencial tem um desvio no comportamento linear devido à instabilidade gerada pela dissolução localizada no óxido. No estágio III os poros são formados e ocorre uma redução na tensão, pois a resistência diminui. Por fim, no estágio IV ocorre o crescimento da camada porosa (YEROKHIN e KHAN 2010).

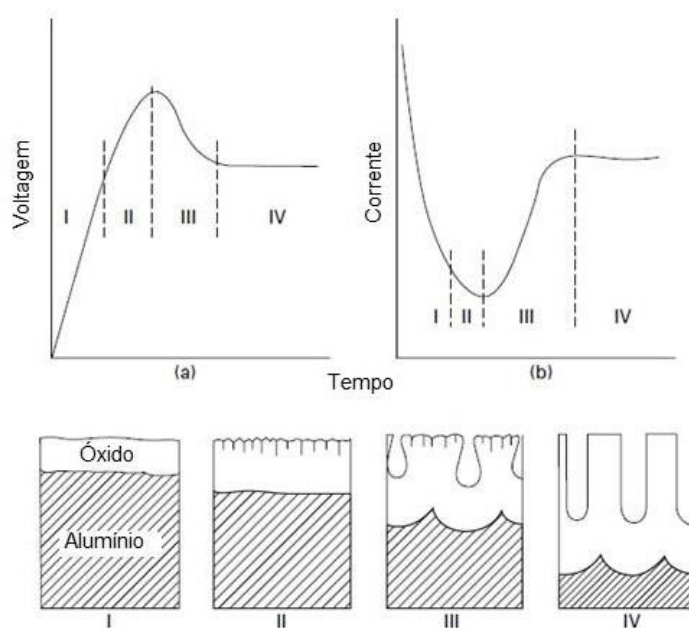


Figura 3.3. Crescimento do óxido em condições galvanostáticas (a) e potencioestáticas (b) (adaptada, YEROKHIN e KHAN 2010).

3.1.1 Anodização sulfúrica

A incorporação de ânions derivados de eletrólitos ocorre tanto para anodização barreira como para anodização porosa, sendo o fenômeno mais intenso no segundo caso. Para o ácido sulfúrico, a incorporação de ânions ocorre através de

migrações para o interior durante a anodização do alumínio. Os ânions ácidos influenciam nas propriedades mecânicas, químicas e ópticas do óxido. A quantidade incorporada depende do potencial, densidade de corrente, temperatura e tipo e concentração de eletrólito utilizada (HENLEY, 1982).

3.2 Molhabilidade

A molhabilidade de um líquido em uma superfície pode ser descrita através do ângulo de contato estático, ou seja, pela tangente da interface líquido-sólido-ar. O ângulo θ é resultado do equilíbrio das três tensões superficiais existentes (líquido-ar, sólido-ar e líquido-sólido) expressa pela equação de Young (LAW *et al*, 2016). A Figura 3.4 representa o equilíbrio envolvido.

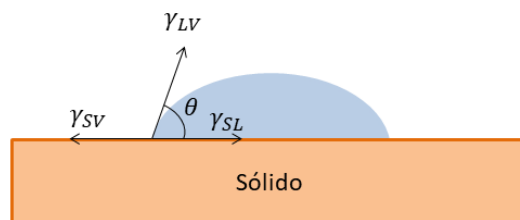


Figura 3.4. Esquema de uma gota sobre uma superfície plana.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

A molhabilidade pode ser caracterizada pelo ângulo de contato. Um ângulo de contato menor que 90° significa que a superfície é hidrofílica. Para ângulos maiores que 90°, a superfície será hidrofóbica. A superfície superhidrofóbica ($\theta > 150^\circ$) mais conhecida é a folha de Lótus. Durante o rolamento das gotas, as partículas de sujeira são arrastadas, gerando um efeito de auto-limpeza (LAW *et al*, 2016).

3.2.1 Determinação do ângulo de contato estático

Law *et al* (2016) apontam que a dispensa do líquido deve ser feita utilizando uma micro-seringa com unidade de dosagem. A superfície deve ser isenta de poeira, contaminantes e ruídos ou vibrações. Antes de fazer a análise do perfil, deve-se

garantir que a gota atingiu o seu estado estático. A determinação do ângulo de contato é feita pelo ajuste da curva ao perfil utilizando um software. A reprodutibilidade e precisão dependem da distribuição das gotas, determinação da linha de base e precisão da queda. Cada sistema deve ser analisado de 5 a 10 vezes, utilizando diferentes regiões da amostra. Uma variação menor que 2° indica que o procedimento é reprodutível e a superfície é homogênea e uniforme.

A superfície deve ser limpa adequadamente e o líquido deve ser puro e isento de substância com ação surfactante. Não deve ocorrer dissolução ou distorção da superfície do sólido, assim como, não pode haver absorção do líquido. A superfície deve ser plana e a heterogeneidade do sólido deve ser pequena a ponto de que não cause distorção no perfil da gota formada (LAW *et al*, 2016).

A Figura 3.5 apresenta o procedimento. “O processo de dispensa pode ser (a) deixar a gota cair sobre a superfície através da gravidade, ou (b) movendo a mesa para cima muito lentamente até que a gota seja “apanhada” pela superfície” (LAW *et al*, 2016). A dispensa da gota pela gravidade elimina a influência da agulha. Entretanto, diferentes alturas de queda podem gerar diferença nas medidas.

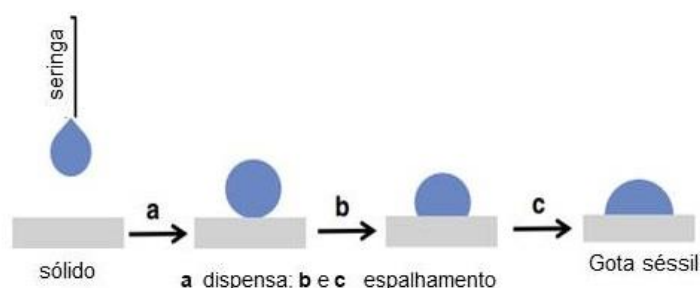


Figura 3.5. Esquema do procedimento para determinação do ângulo de contato estático (adaptado, LAW *et al*, 2016).

3.2.2 Modelo de Wenzel

No modelo de Wenzel, um líquido que molha a superfície terá a molhabilidade favorecida pela rugosidade, enquanto que se o sólido apresentar resistência ao molhamento, maior será essa resistência em uma superfície rugosa. Essa influência é explicada pelo aumento de área superficial em uma superfície rugosa. O ângulo de contato aparente é dado pela equação de Wenzel, onde θ é o ângulo de contato da superfície lisa e r é o fator rugosidade (razão entre a área superficial e a área superficial projetada) (LAW *et al*, 2016).

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad \text{Eq. (3.5)}$$

3.2.3 Modelo de Cassie-Baxter

No modelo de Cassie-Baxter, formam-se bolsas de ar e o ângulo de contato possa a ser determinado pelas componentes das interfaces com o sólido e o ar. No estado de molhamento de Cassie-Baxter, a gota geralmente apresenta grande ângulo de contato. A Figura 3.6 é um esquema para o molhamento nos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter. A equação de Cassie-Baxter é (onde f é a fração da gota que corresponde ao contato do sólido com o líquido):

$$\cos \theta_{CB} = f \cdot \cos \theta + (f - 1) \quad \text{Eq. (3.6)}$$

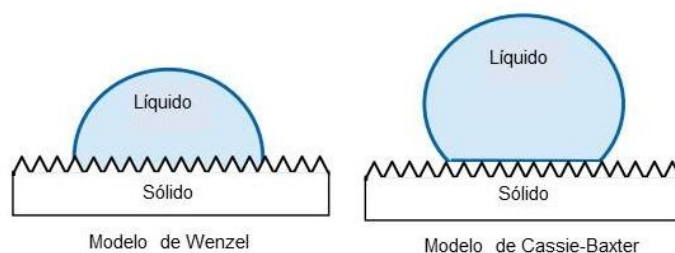
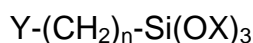


Figura 3.6. Penetração da gota segundo modelos de Wenzel e Cassie-Baxter (LAW *et al*, 2016).

3.3 Silanos

São compostos de silício com quatro grupos unidos por ligações covalentes. Parte da estrutura é polar e parte é apolar, o que permite a interação com diferentes materiais. Organosilanos apresentam ligação Si-C e têm a seguinte fórmula geral:



O Y é um grupo não hidrolisável e apolar e OX, usualmente grupos alcóxi, são grupos hidrolisáveis para silanóis (Si-OH) (MACK, 2014). São usados como agentes de acoplamento entre carga e matriz em compósitos termoplásticos, pois permite a inserção de grupos orgânicos que contenham a funcionalidade desejada para que ocorra maior interação entre as fases (SEGATELLI *et al*, 2012).

3.3.1 Métodos de aplicação

Os métodos de aplicação são baseados em duas etapas. Inicialmente, uma superfície nano e micro rugosa deve ser produzida no metal. A segunda etapa é a funcionalização para obter baixa energia superficial.

Voelcker *et al* (2009) geraram superfícies à base de silano no alumínio com diferentes propriedades na abertura dos poros e na superfície interna. Depois da primeira anodização, a maior parte do óxido poroso foi removido e o restante foi funcionalizado com 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES). A amostra resultante foi anodizada novamente por um longo período de tempo. Em seguida, as superfícies das paredes dos poros foram funcionalizadas com pentafluorofenildimetilclorossilano (PFPEs) e foi feita a dissolução do substrato remanescente, formando uma membrana com duas funcionalidades. Voelcker *et al* (2010) produziram membranas de óxido anódico de alumínio após uma série de ciclos de anodização e funcionalização com pentafluorofenildimetilpropilclorosilano (PFPTES), 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) e N-trietoxissililpropil-O-poli-etilenóxido de uretano (PEGS) (Figura 3.7). A técnica utilizada permite a modificação dentro dos poros das membranas produzidas por anodização de alumínio, controlando a espessura pelo tempo de anodização e as características químicas através da escolha dos silanos utilizados.

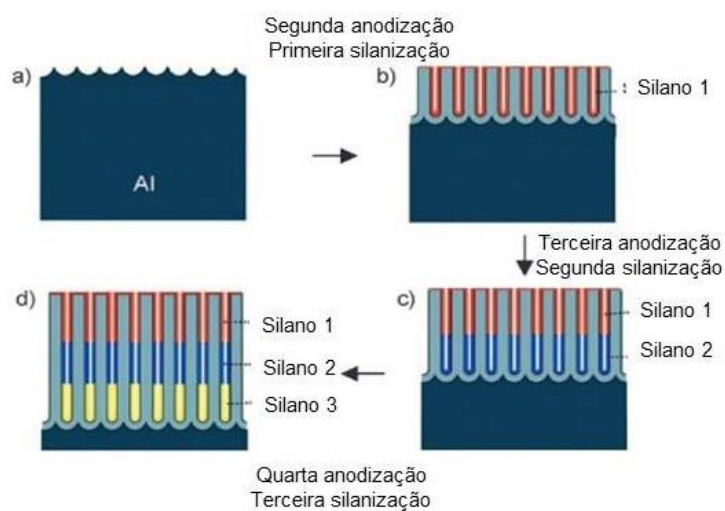


Figura 3.7. Diagrama esquemático do método de fabricação de membranas de óxido anódico de alumínio usando três diferentes silanos (adaptado, VOELCKER 2009).

Liu (2013) utilizou a anodização para produzir uma superfície rugosa e silano como agente compatibilizante para a deposição de polímeros (PP, OS e PP-g-MAH), produzindo uma superfície superhidrofóbica.

Thompson *et al* (2011) fez a anodização de nióbio em fosfato-glicerol para produzir microcones de óxido de nióbio, produzindo um arranjo regular devido a cristalização do óxido durante a anodização e dissolução preferencial. As amostras anodizadas foram imersas em solução de etanol e fluoroalquil fosfato (FAP) durante 5 dias para produzir um revestimento hidrofóbico. A redução da energia superficial tornou a superfície superhidrofóbica, atingindo ângulo de contato (estático) próximo a 175°.

Min *et al* (2016) desenvolveram um método simples e de baixo custo para produção de superfície superhidrofóbica em liga de cobre. Após tratamento em solução amoniacal e calcinação, a superfície foi modificada com solução de etanol e ácido esteárico. A técnica envolve o tratamento químico da superfície e oxidação térmica. A estrutura formada possui micro e nano rugosidade e o ângulo de contato obtido foi de 157,6°.

Chen *et al* (2010) modificou membranas porosas de alumina anódica por bombardeamento eletrosmótico, com pré-tratamento com H₂O₂ e funcionalização com sol-gel de 3-aminopropiltrietóxisilano (APS) ou 3-mercaptopropil trimetóxisilano (MPTS). A Figura 3.8 apresenta o mecanismo para o revestimento. Após a hidrólise dos grupos etóxi, ocorre a condensação das moléculas de APS que reagem com grupos hidróxi do substrato.

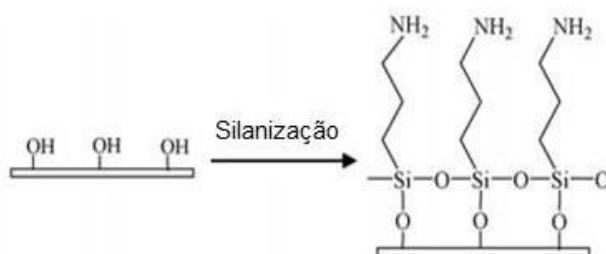


Figura 3.8. Mecanismo de revestimento com 3-aminopropiltrietóxisilano (adaptado, CHEN *et al*, 2010).

Estes trabalhos utilizam várias e longas etapas para a fabricação de superfícies hidrofóbicas em substratos metálicos. O presente trabalho busca estabelecer um procedimento único, que combina anodização de liga de alumínio e silanização simultâneas.

Melo (2016) estudou o efeito da concentração de etanol no eletrólito na anodização sulfúrica de alumínio AA1200 e a incorporação de hexadecil-

trimetoxissilano (HDTMS). Verificou-se que há um leve aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração de etanol.

3.3.2 Perfluorooctil-trietóxisilano

O perfluorooctil-trietóxisilano (Figura 3.9) é um fluorsilano com três grupos metóxi. Além desses grupos polares, há uma cadeia apolar de 8 átomos de carbono (C) e 13 átomos de flúor (F). A interação dos grupos polares com grupos hidróxi de substratos permite a funcionalização de superfícies para que elas tenham baixa energia superficial devido a parte apolar da molécula.

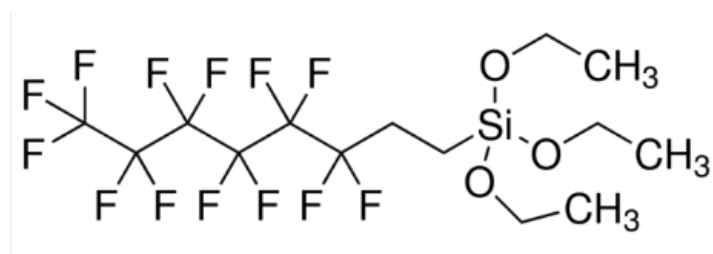


Figura 3.9. Molécula de perfluorooctil-trietóxisilano (PFOTES).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizadas placas de alumínio comercialmente puro AA1100. Como a liga usada para caracterização do procedimento apresenta boa resistência à corrosão e as amostras anodizadas se mantiveram intactas após uma semana em câmara de névoa salina, para os ensaios de corrosão acelerada em câmara de névoa salina foram utilizadas placas de alumínio AA2024, liga com menor resistência à corrosão. A fim de eliminar a fonte de silício residual da liga AA1100 na análise MEV-EDS foi utilizado alumínio com 99,999% de pureza anodizado. As composições das ligas foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica pelo Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, não sendo a composição nominal do lote. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam a composição química (os oito elementos químicos em maior quantidade) das ligas AA1100 e AA2024. O contraeletrodo foi uma placa de aço inoxidável AISI 304. Foram utilizados ácido sulfúrico (P.A. 95-98% Anidrol), água deionizada, etanol (P.A. 99,5% Anidrol) (para dissolução de silano) e perfluorooctil-trietóxisilano (PFOTES) da Sigma-Aldrich.

Tabela 4.1. Composição química do alumínio AA1100.

Al (%)	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ti (%)	Bi (%)
99,25	0,325	0,133	0,162	0,034	0,027	0,02	0,017

Tabela 4.2. Composição química do alumínio AA2024.

Al (%)	Cu (%)	Mg (%)	Mn (%)	Fe (%)	Zn (%)	Si (%)	Ti (%)
92,83	4,353	1,497	0,871	0,148	0,107	0,058	0,038

4.2 Métodos

A Figura 4.1 apresenta a sequência para preparo das amostras, com as respectivas ligas utilizadas, e as técnicas utilizadas na caracterização das mesmas. Uma amostra de alumínio 99,999% com 0,5 cm² foi anodizada em porta amostra com contato elétrico com platina para análise química por MEV-EDS. Já as amostras para névoa salina foram preparadas com alumínio AA2024.

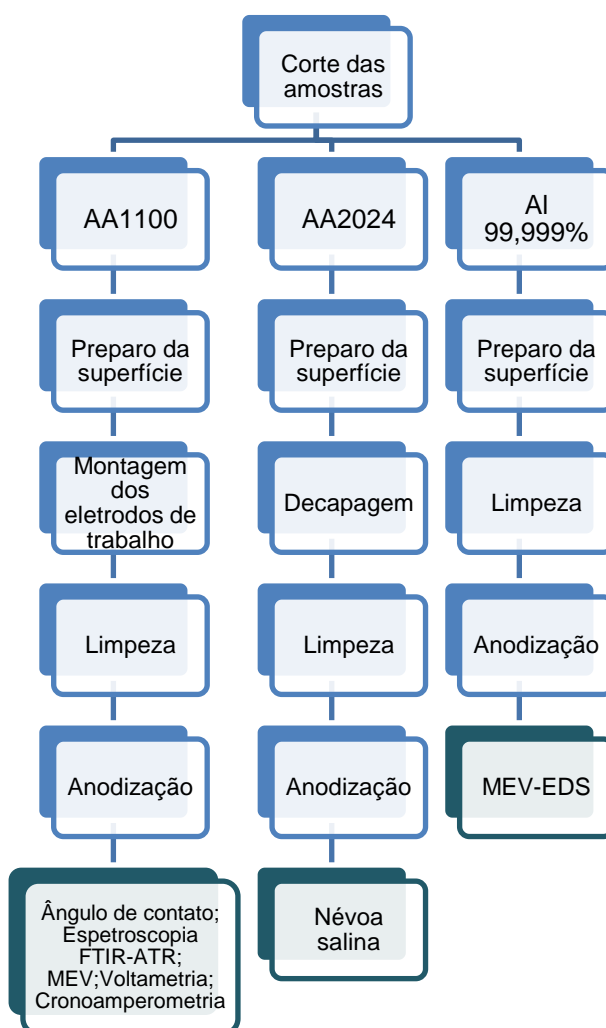


Figura 4.1. Fluxograma dos métodos utilizados para preparação e caracterização das amostras.

4.2.1 Preparo de amostras

As amostras foram cortadas e preparadas em lixas 400, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh e polidas em pano com pasta de diamante de 1 μm JP-1. As amostras de alumínio AA2024 para névoa salina foram preparadas em lixas 400, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh e polidas em pano com pasta de diamante de 3 e 1 μm . Em seguida, as amostras foram limpas em ultrassom em álcool isopropílico durante 3 minutos. As amostras de alumínio AA2024 e AA1200 para medida de ângulo de contato sem anodização foram decapadas em solução de NaOH 20 g/L 40°C por 2 minutos e em HNO₃ 30% a 25°C por 15 segundos.

4.2.2 Anodização

As anodizações foram feitas de maneira galvanostática com densidade de corrente de 10 mA/cm^2 durante 15 minutos, com agitação e em temperatura ambiente. A temperatura do eletrólito variou entre 21 e 24°C durante o processo. Exceto a amostra para MEV-EDS, todas tinham cerca de 1 cm^2 . A Figura 4.2 mostra a arranjo dos eletrodos.



Figura 4.2. Célula eletrolítica utilizada na anodização das amostras.

Foram utilizadas soluções 10% de ácido sulfúrico em água deionizada e 10% de ácido sulfúrico com 80% etanol e 10% água deionizada. Sobre a segunda solução foi adicionado 1, 2 e 3% de PFOTES (em peso). A Tabela 4.3 apresenta as soluções utilizadas nas anodizações.

Tabela 4.3. Soluções utilizadas para anodização das amostras.

Sulfúrica	Sulfúrica- alcoólica	Sulfúrica- alcoólica com adição de 1% PFOTES	Sulfúrica- alcoólica com adição de 2% PFOTES	Sulfúrica- alcoólica com adição de 3% PFOTES
10% H ₂ SO ₄ + 90% H ₂ O	10% H ₂ SO ₄ + 80% etanol + 10% H ₂ O	10% H ₂ SO ₄ + 80% etanol + 10% H ₂ O Adição de 1% PFOTES	10% H ₂ SO ₄ + 80% etanol + 10% H ₂ O Adição de 2% PFOTES	10% H ₂ SO ₄ + 80% etanol + 10% H ₂ O Adição de 3% PFOTES

Para as anodizações com adição de PFOTES, o seguinte procedimento foi seguido: adição de PFOTES com micropipeta na solução 80% etanol + 5% água deionizada; agitação por 5 minutos; adição da solução de ácido sulfúrico; anodização. Todas amostras foram anodizadas considerando os dois lados no cálculo da área.

Depois de observado o comportamento do ângulo de contato para as concentrações de 1, 2 e 3% de PFOTES, foi escolhida amostras anodizadas com 2% PFOTES para os ensaios de corrosão e análise da composição elementar do óxido.

4.3 Caracterização

Após o preparo das amostras e anodização, foram feitas diversas análises para caracterizar o método.

4.3.1 Anodização

O controle do processo foi feito com software NI Signal Express 2013 conectado a uma fonte de 300 V do Laboratório de Processos Eletroquímicos (Eletrocorr) da UFRGS.

4.3.2 Ângulo de contato

Foi utilizado o sistema de medição de ângulo de contato para medidas estáticas do Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS), Drop Shape Analyzer DSA100 da Krüss, com gota de 3 μL e pelo menos cinco gotas para cada amostra, em diferentes regiões.

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada

A composição dos óxidos produzidos foi analisada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e reflexão total atenuada (FTIR-ATR) Vertex 70 Bruker Optics, do Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD), que permite análise da superfície sem preparação adicional.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto superficial dos óxidos produzidos foi analisado em microscópio Zeiss Auriga do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Para análise da composição, foi utilizado detector de raios-X característicos por energia dispersiva (EDS).

4.3.5 Microscopia Óptica

Para análise da superfície após o ensaio de névoa foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX51/DP20 do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr) da UFRGS.

4.3.6 Voltametria

A determinação do potencial de pite foi feita através de voltametria em Autolab do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr). Foi

utilizado contraeletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl (0,281 V) em NaCl 0,1 M. Foram realizadas 5 medidas em amostras de alumínio AA1100 (polidas), com área de aproximadamente 0,8 cm².

4.3.7 Cronoamperometria

Para análise da resistência à corrosão, foi realizado ensaio de cronoamperometria em NaCl 0,1 M (temperatura de 25°C), durante 24 horas. Foram realizados no Autolab do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr), com contraeletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl (0,281 V).

4.3.8 Névoa salina

As amostras também foram analisadas após corrosão por exposição à névoa salina. O ensaio foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), durante 24 e 48 horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Anodização

O transiente da anodização sulfúrica tem o comportamento esperado. A Figura 5.1 apresenta o comportamento da tensão da célula durante a anodização. Nos primeiros segundos, a tensão aumenta linearmente com o tempo, caracterizando o crescimento da camada barreira. Em seguida, ocorre o desvio do comportamento linear devido à nucleação dos poros. Por fim, ocorre o crescimento da camada porosa. Pode-se identificar a tensão estacionária em torno de 8 V.

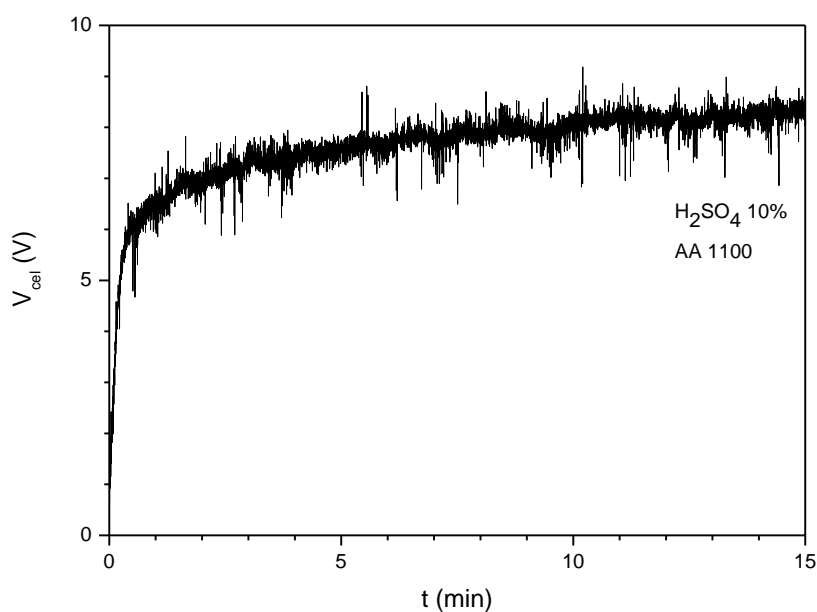


Figura 5.1. Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com 10% H₂SO₄ e 90% H₂O.

O efeito da adição de etanol pode ser visualizado no transiente apresentado na Figura 5.2. A maior voltagem para o início da nucleação dos poros se deve à menor condutividade do eletrólito. Além disso, a dV/dt nos primeiros segundos é maior, provavelmente porque a resistência elétrica da camada barreira é maior.

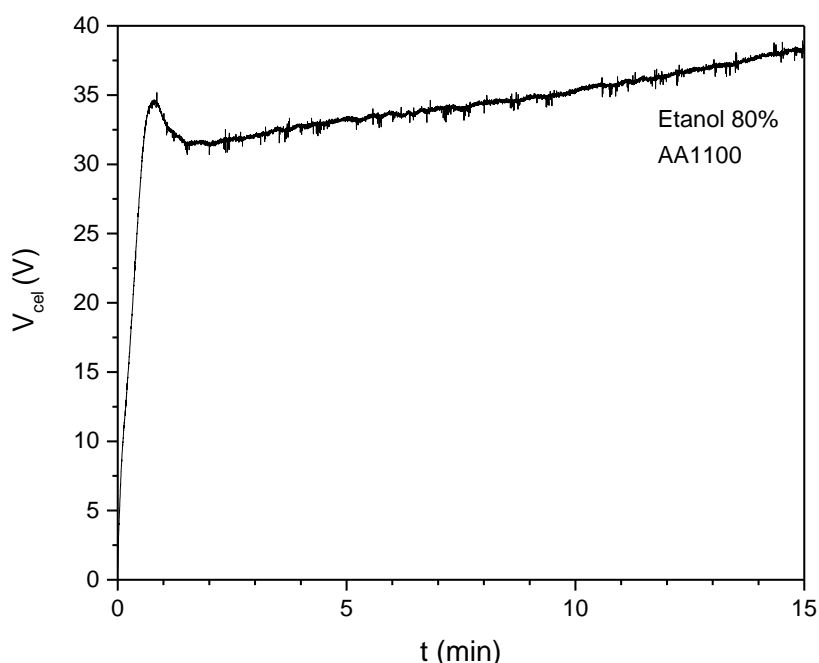


Figura 5.2. Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com 10% H_2SO_4 , 80% etanol e 10% H_2O .

A figura 5.3 apresenta o transiente da anodização com adição de 2% de PFOTES. O efeito da adição de PFOTES é um pequeno aumento da tensão da célula. Diferente da anodização sulfúrica tradicional, não há uma tensão estacionária. A voltagem aumenta durante a anodização para os eletrólitos com adições de 1 a 3 % de PFOTES. O aumento da tensão ao longo do tempo após a formação dos poros se deve provavelmente a instabilidade do crescimento da camada porosa e/ou mudança da condutividade do óxido causada pelas reações de hidrólise que continuam ocorrendo. A Tabela 5.1 apresenta os dados obtidos a partir da análise dos transientes de anodizações sulfúricas tradicionais, com adição de etanol e adições de 1 a 3% de PFOTES.

O efeito do tempo após a adição de PFOTES foi estudado e a Tabela 5.2 apresenta a derivada da tensão na célula pelo tempo. Foram feitas anodizações com o mesmo eletrólito, no tempo zero (após a adição de ácido sulfúrico), após 30, 120 e 240 minutos. Durante todo o procedimento o eletrólito foi submetido a agitação vigorosa. O mesmo eletrólito foi utilizado após uma semana, sendo apresentado o transiente da anodização na Figura 5.4. A redução na tensão ocorre devido uma queda da resistência, relativa ao estágio III (etapa de formação dos poros), fica aparente nesse caso. A Tabela 5.2 apresenta o valor das derivadas da tensão na célula pelo tempo, considerando os 3 primeiros segundos, para o mesmo eletrólito ao longo do tempo.

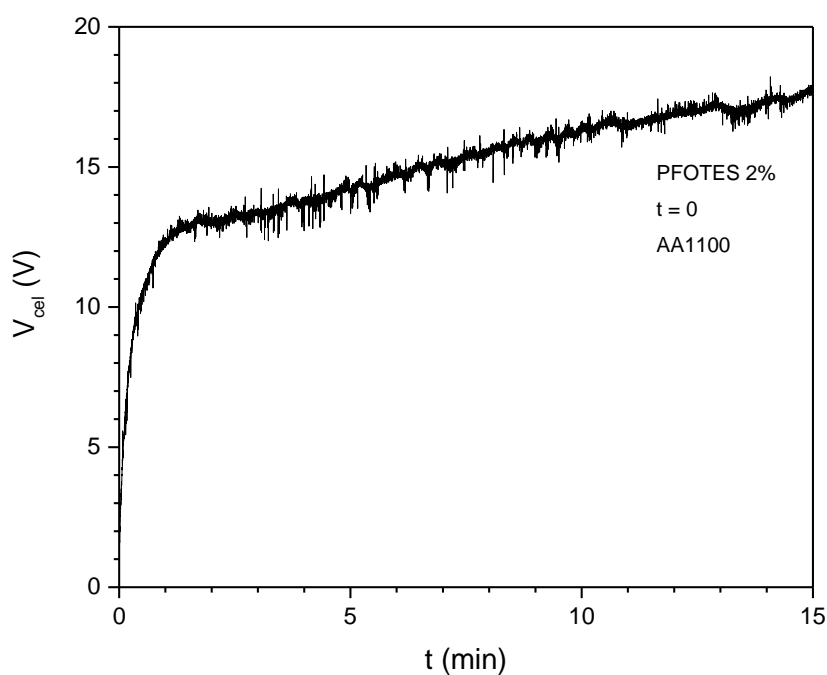


Figura 5.3. Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com PFOTES 2% no tempo 0.

Tabela 5.1. Tensão estacionária e derivada da tensão pelo tempo para os diferentes eletrólitos, considerando os 3 primeiros segundos de anodização.

Eletrólito	dV_{cel}/dt (V/s) (3 primeiros segundos)	Tensão estacionária (V) (Considerando os 3 primeiros minutos)
10% H_2SO_4 + 90% H_2O	1,2	8,8
10% H_2SO_4 + 80% etanol + 10% H_2O	1,8	34,2
(10% H_2SO_4 + 80% etanol + 10% H_2O) + 1% PFOTES	1,32	-
(10% H_2SO_4 + 80% etanol + 10% H_2O) + 2% PFOTES	1,05	-
(10% H_2SO_4 + 80% etanol + 10% H_2O) + 3% PFOTES	1,6	-

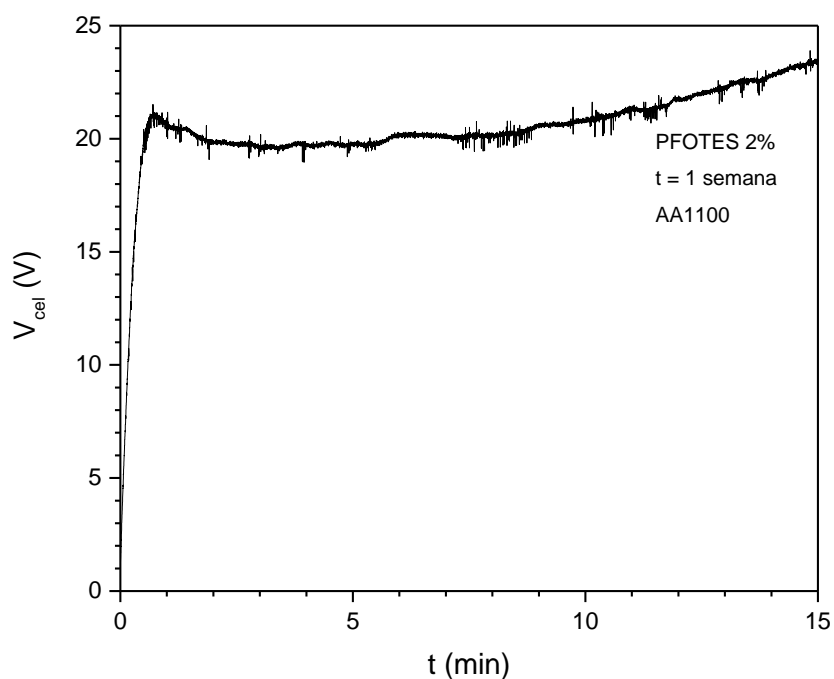


Figura 5.4. Gráfico da tensão da célula em função do tempo da anodização com PFOTES 2% após uma semana.

Tabela 5.2. Derivada da tensão pelo tempo para o mesmo eletrólito com adição de 2% de PFOTES, considerando os 3 primeiros segundos de anodização.

Eletrólito (10% H ₂ SO ₄ + 80% etanol + 10% H ₂ O) + 2% PFOTES	Gradiente (dV _{cel} /dt) (V/s) 3 primeiros segundos
t = 0	1,05
t = 30 min	1,10
t = 120 min	0,83
t = 240 min	0,77
t = 1 semana	1,0

5.2 Ângulo de contato

A partir da Figuras 5.5 e 5.6, é possível verificar as diferenças de ângulo de contato de amostras anodizadas com diferentes eletrólitos. A amostra não

anodizada, polida e decapada, apresentou ângulo de contato de $98,3^\circ$, enquanto amostras anodizadas somente em ácido sulfúrico tiveram ângulo de contato de $46,8^\circ$. Dessa forma, a anodização sulfúrica produz uma superfície hidrofílica. O efeito da adição de etanol foi um aumento no ângulo de contato para $71,7^\circ$, um aumento de $24,90^\circ$ em comparação com a anodização sulfúrica tradicional.

O efeito da preparação da superfície foi estudado no caso da adição de 3% de PFOTES ao eletrólito. A amostra sem preparo da superfície, anodizada na forma que a chapa se encontrava após a limpeza com álcool isopropílico, apresentou média de $123,7^\circ$, enquanto a amostra polida e anodizada teve $114,1^\circ$. Nesse caso, o sistema se ajusta ao modelo Cassie-Baxter, em que a gota fica sobre as bolsas de ar existente entre as irregularidades da superfície e ângulos de contato grandes aumentam em função do aumento da rugosidade.

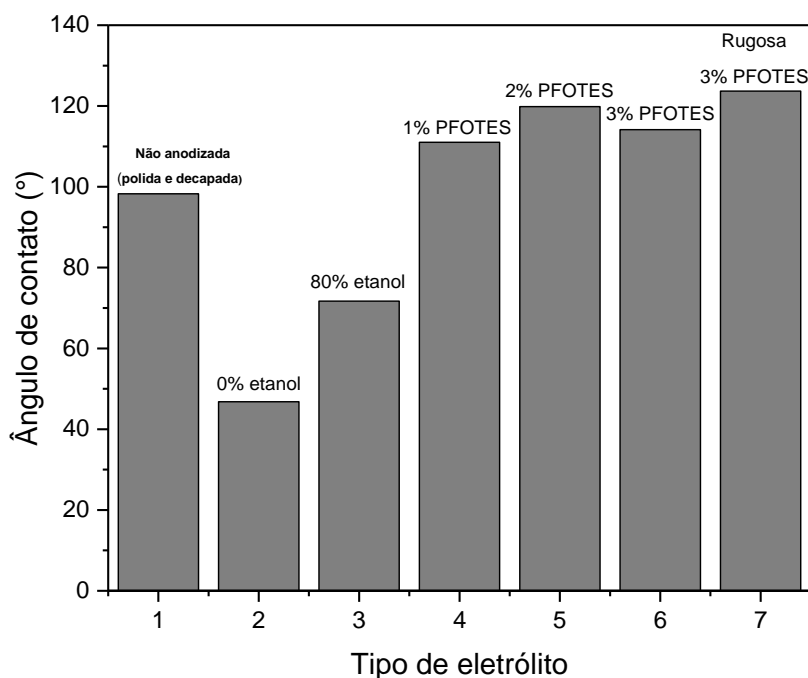


Figura 5.5. Comportamento do ângulo de contato em função do eletrólito para as amostras de alumínio AA1100 (considerando a média das medidas).

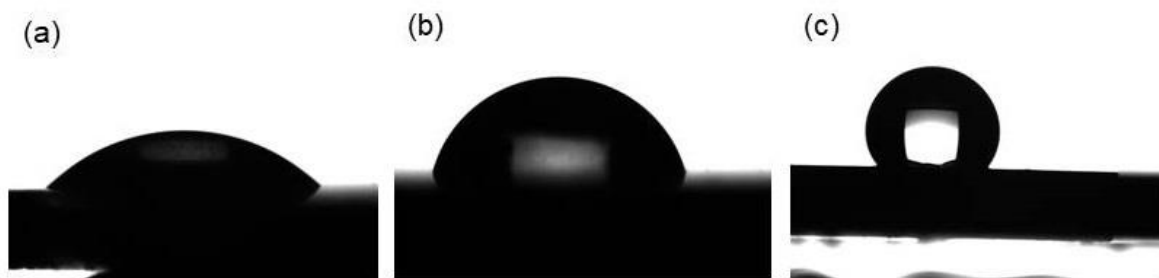


Figura 5.6. (a) Anodização sulfúrica (ângulo de contato de $45,6^\circ$); (b) Anodização com 80% etanol (ângulo de contato de $76,1^\circ$); (c) Anodização com adição de 2% de PFOTES (ângulo de contato de $124,0^\circ$).

A hidrofobicidade foi obtida com a adição de PFOTES no eletrólito. A Figura 5.7 apresenta os resultados para as concentrações analisadas. Para adições de 1 a 3% de PFOTES, a média das medidas foi $111,0$, $119,8$ e $114,1^\circ$, respectivamente. Não há grande diferença entre ângulos de contato em relação as diferentes concentrações. O aumento foi cerca de 2,5 vezes comparado com a anodização sulfúrica tradicional.

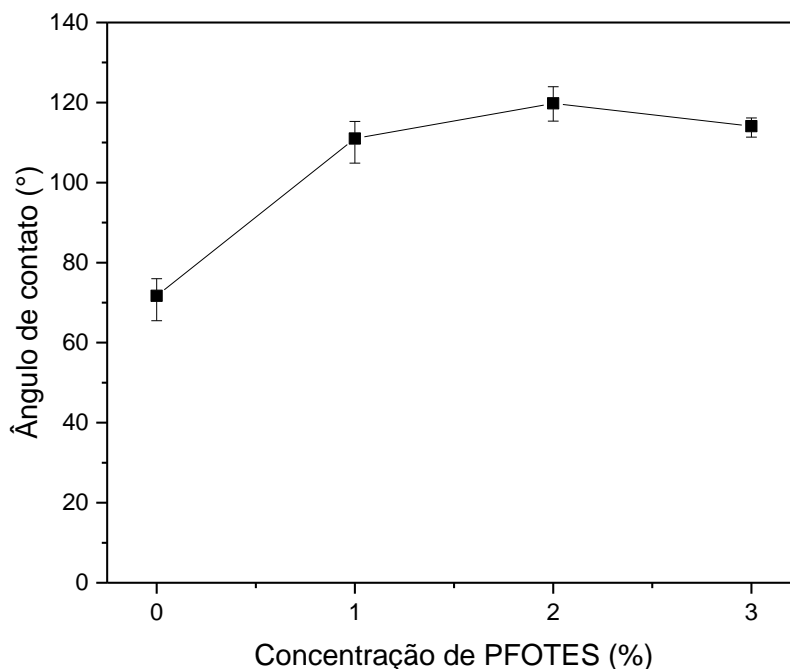


Figura 5.7. Variação do ângulo de contato de amostras de alumínio AA1100 anodizadas com o aumento da concentração de PFOTES.

O mesmo eletrólito, com 2% de PFOTES, foi utilizado para produzir amostras com diferentes tempos após a preparação da solução a fim de avaliar a velocidade das reações de hidrólise e condensação. Como pode ser visualizado na Figura 5.8, considerando a média das medidas, não há uma grande diferença entre as amostras. Verifica-se que o procedimento continua sendo eficiente nos tempos testados. A amostra com tempo 30 minutos foi a que apresentou a maior dispersão entre as medidas, o que indica uma possível heterogeneidade da superfície. A amostra que foi anodizada no mesmo eletrólito após 1 semana armazenado em temperatura ambiente e protegido da luz, teve ângulo de contato de $96,0^\circ$, indicando uma degradação das propriedades do banho com tempo mais longo.

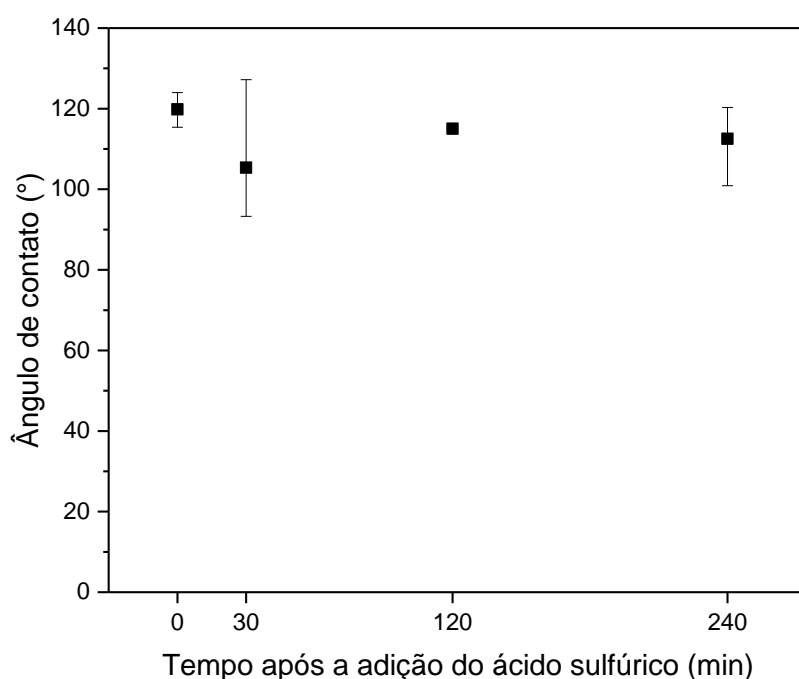


Figura 5.8. Variação do ângulo de contato com o tempo após o preparo do eletrólito para amostras de alumínio AA1100 anodizadas.

5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada

Os espectros da Figura 5.9 correspondem aos óxidos produzidos por anodização sulfúrica tradicional (curva em vermelho) e por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES ao eletrólito (curva em preto). Verifica-se que todos os picos encontrados estão presentes em ambos os espectros. A Figura 5.10 tem os picos identificados.

A água adsorvida no óxido aparece como um largo pico em 3350 cm^{-1} devido vibrações H-OH da H_2O (FONDEUR, 1993). Esse pico é mais intenso no óxido produzido após anodização sulfúrica simples. O pico em 2350 cm^{-1} corresponde ao CO_2 do ar (ZECCHINA, 1995).

Os picos em 1130 e 1335 cm^{-1} são atribuídos às espécies SO_4^{2-} e vibrações $\text{Al}=\text{O} \rightarrow \text{S}$ (YANIV, 1985). O pico em 1600 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\text{Al}=\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (YANIV, 1985). O pico em 790 cm^{-1} , atribuído à vibração $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ da alumina aparece um pouco deslocado, possivelmente devido ao efeito do SO_4^{2-} do eletrólito (YANIV 1985, WANG 2012). Provavelmente a quantidade de fluorsilano incorporado ao óxido é muito pequena e não foram detectados picos correspondentes ao composto devido a uma limitação da técnica.

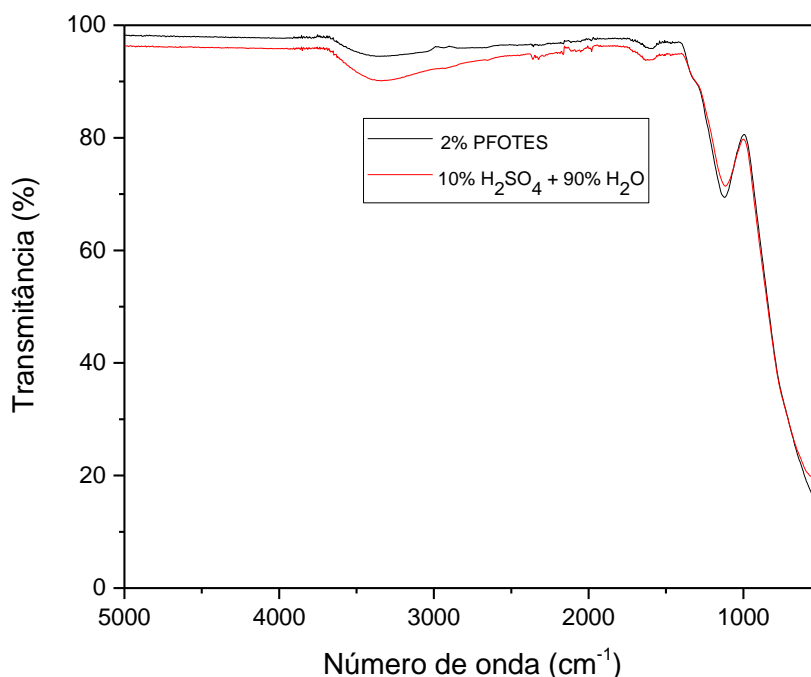


Figura 5.9. Espectro FTIR-ATR de amostras anodizadas de alumínio AA1100.

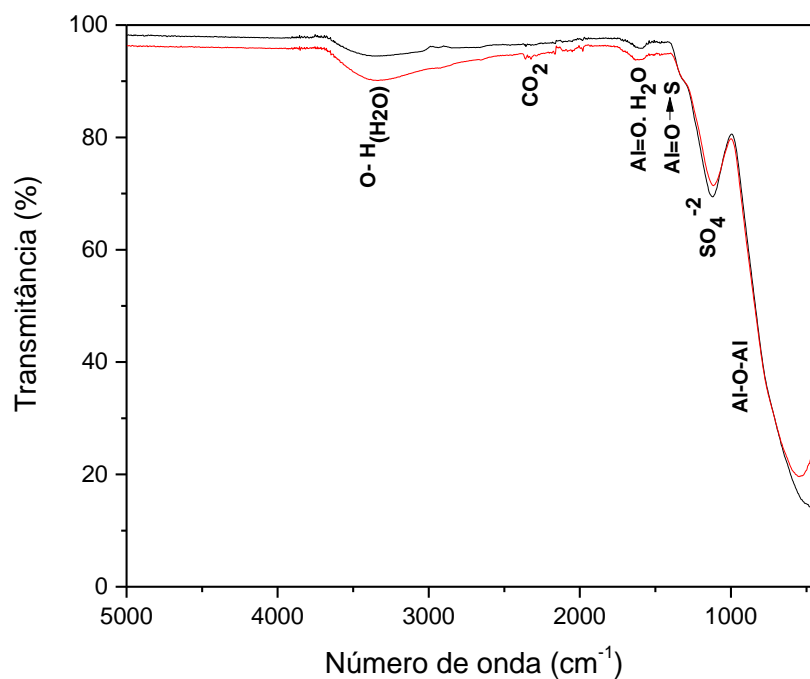


Figura 5.10. Espectro FTIR-ATR de amostras anodizadas de alumínio AA1100, no qual a curva em vermelho corresponde à amostra de anodização sulfúrica e a curva em preto corresponde à amostra anodizada com adição de 2% de PFOTES.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5.11 é uma imagem de MEV com vista de topo do óxido anódico produzido em solução de ácido sulfúrico e água deionizada nas amostras de alumínio AA1100. Verifica-se a estrutura porosa com cerca de 2236 poros/ μm^2 .

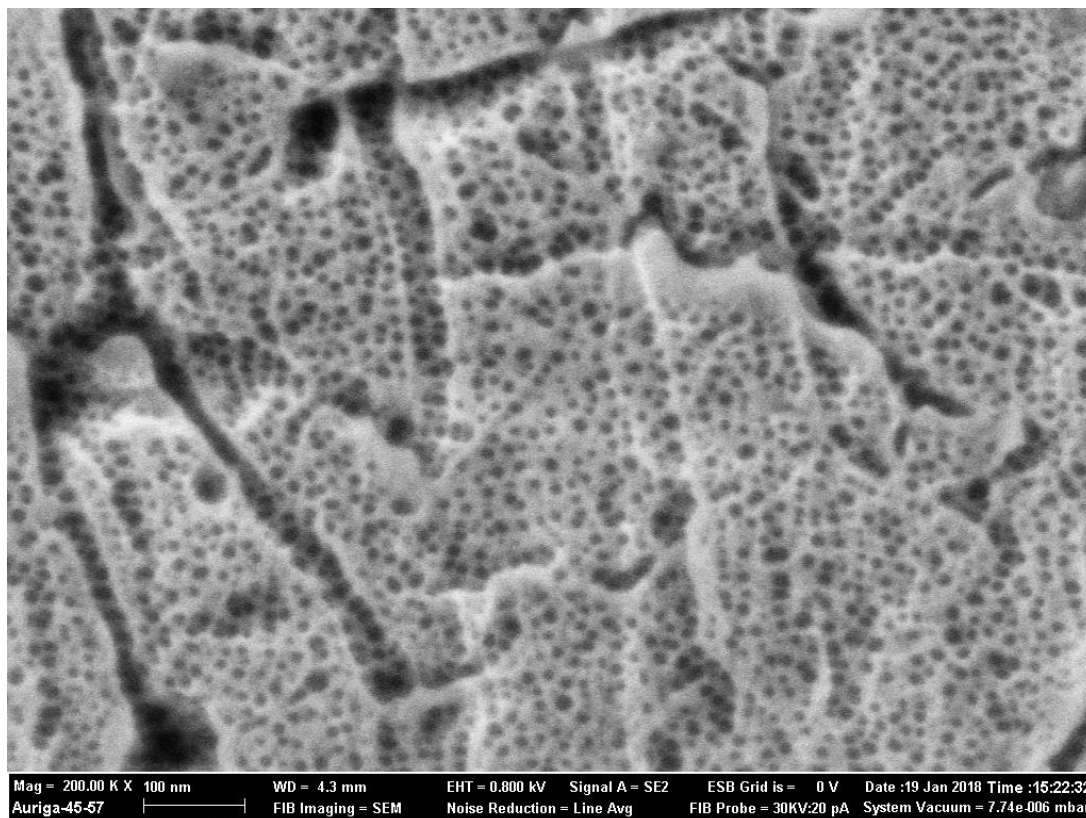


Figura 5.11. Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica (10% H_2SO_4 e 90% H_2O).

A adição de etanol produz uma estrutura porosa com maior irregularidade, isto é, com células menos organizadas. Além disso, os poros são menos numerosos, o que pode ser visualizado na Figura 5.12. Os poros do óxido produzido por anodização sulfúrica tradicional e anodização com 80% etanol têm entre 12 e 16 nm de diâmetro. A nucleação de poros é menos intensa com a adição de etanol no eletrólito, provavelmente devido a uma estabilização do óxido, pois existem menos poros por unidade de área. São produzidos cerca de $1058 \text{ poros}/\mu\text{m}^2$ na anodização sulfúrica-alcoólica, o que representa uma redução de metade da densidade de poros comparado com a anodização sulfúrica. A Tabela 5.3 apresenta a densidade de poros aproximada em função do tipo de eletrólito utilizado.

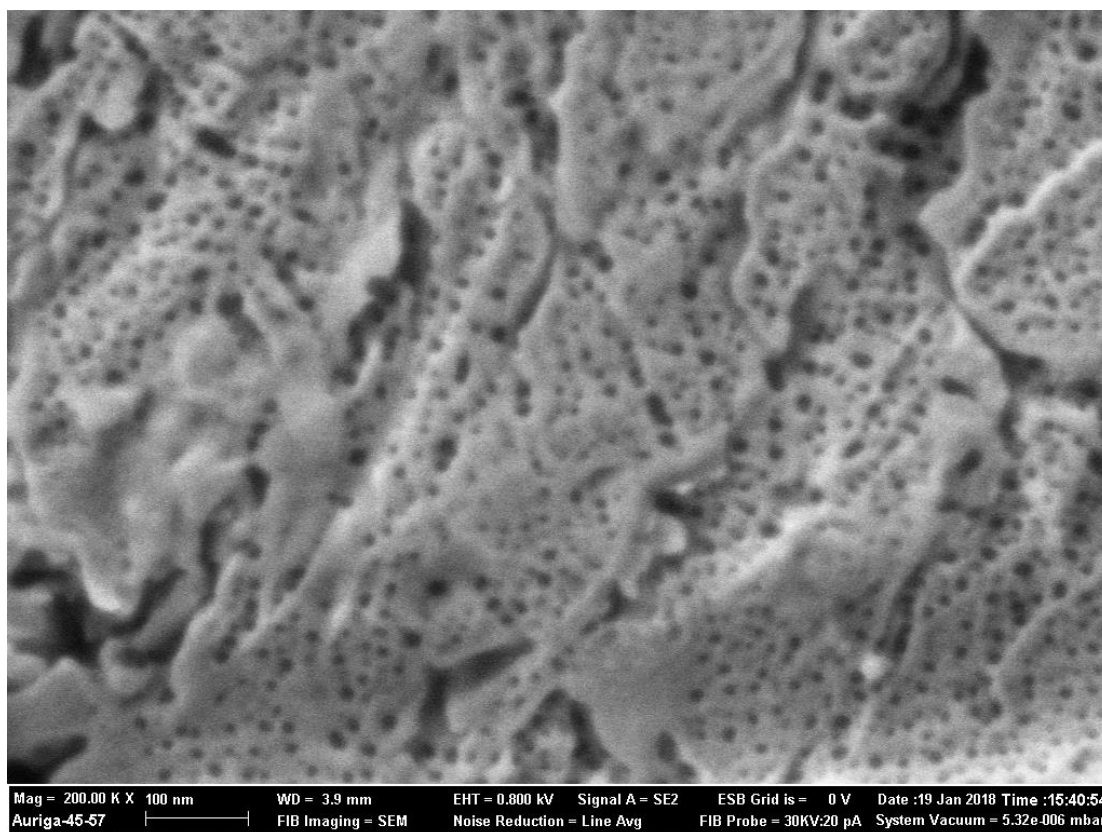


Figura 5.12. Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica (10% H_2SO_4 , 10% H_2O e 80% etanol).

Com a adição de PFOTES no banho, a rugosidade parece aumentar devido a uma maior irregularidade do óxido (Figura 5.13). Além disso, os poros são menores, com cerca de 10 nm de diâmetro. Existe menor variação de densidade de poros comparado com a anodização sulfúrica-alcoólica. Analisando amostras anodizadas no mesmo eletrólito com 2% de PFOTES em diferentes tempos após a adição do ácido sulfúrico, verifica-se que a variação em termos de diâmetro de poro e densidade de poros é pequena. O mesmo ocorre na densidade de poros em comparação com concentrações de 1 e 3% de PFOTES.



Figura 5.13. Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES (10% H_2SO_4 , 10% H_2O e 80% etanol).

A Figura 5.14 mostra a fratura feita em temperatura ambiente com uma agulha em um óxido produzido por anodização com adição de 3% PFOTES no eletrólito. A agulha, limpa em álcool isopropílico, foi arrastada sobre a superfície da amostra sem aplicação de força. Verifica-se a estrutura tubular, com poros bastante estreitos, e o substrato metálico na parte inferior. A espessura do óxido é cerca de $3,2\ \mu\text{m}$.

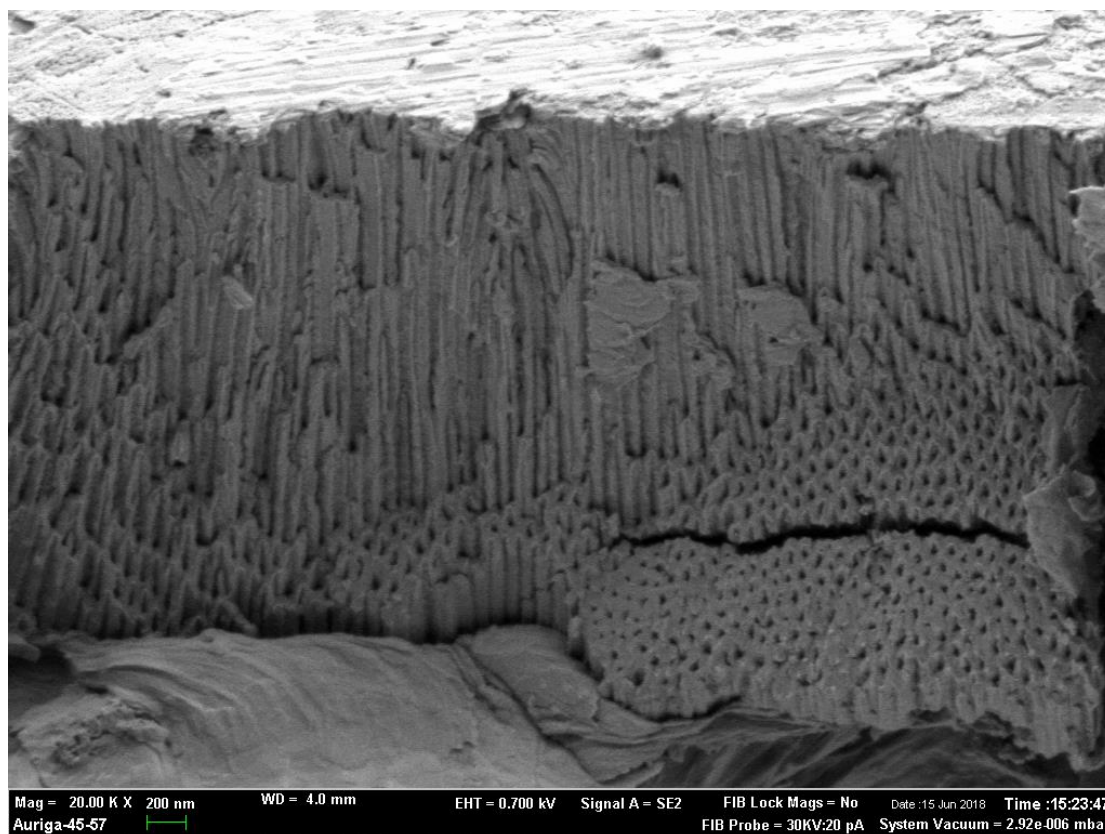


Figura 5.14. Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 3% de PFOTES após fratura (10% H_2SO_4 , 10% H_2O e 80% etanol).

A Figura 5.15 é de um óxido, que também foi fraturado, produzido com eletrólito 2% PFOTES. Observa-se a fina camada barreira indicada pela seta azul. A Figura 5.16 apresenta outra região, onde é possível visualizar a totalidade do óxido, que tem de 2 a 3 μm de espessura, incluindo a superfície e o corte transversal. O substrato metálico está indicado pela seta vermelha.

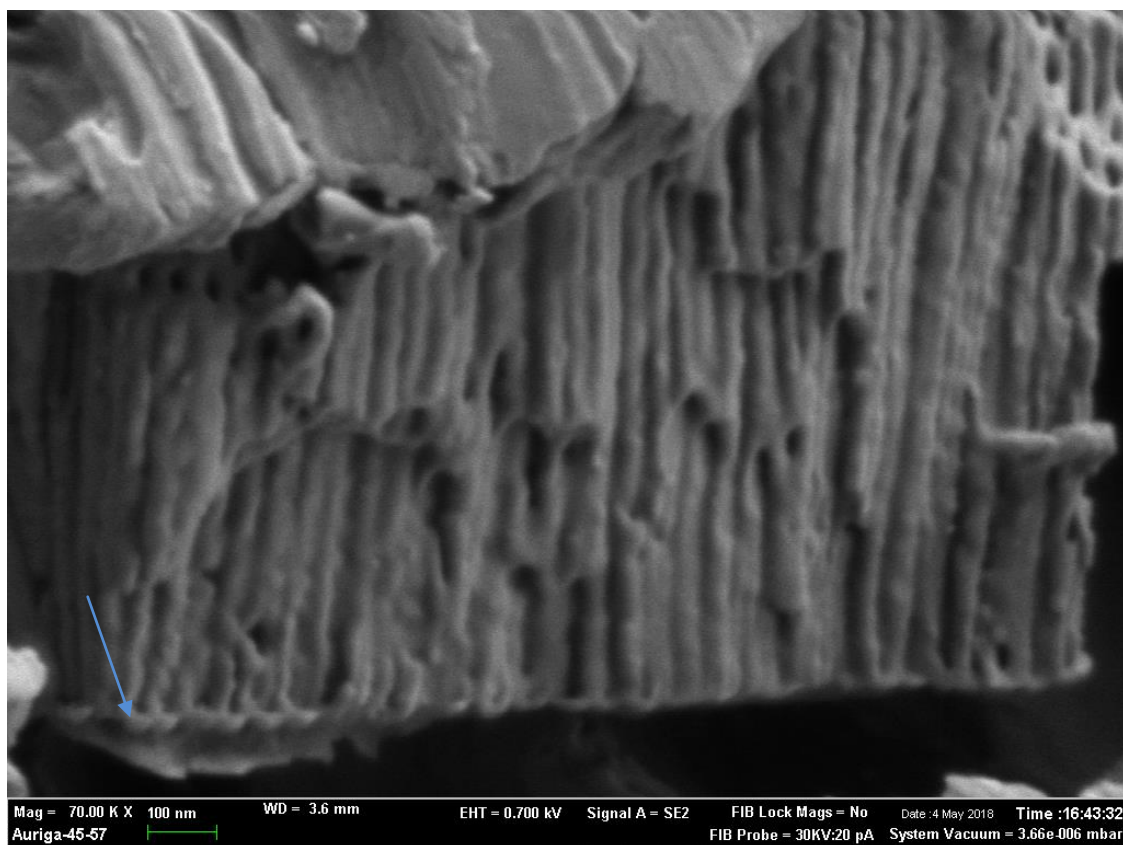


Figura 5.15. Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES após fratura (10% H_2SO_4 , 10% H_2O e 80% etanol).

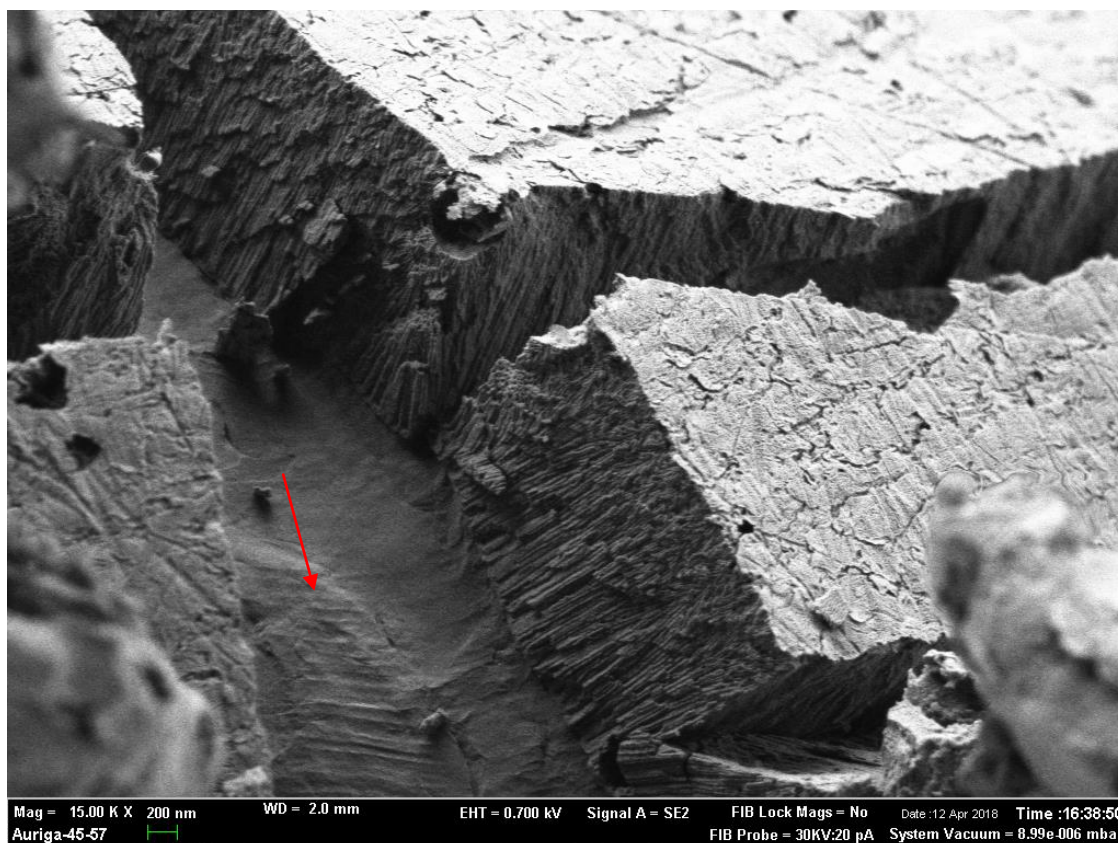


Figura 5.16. Imagem de MEV do óxido produzido por anodização sulfúrica-alcoólica com adição de 2% de PFOTES após fratura (10% H_2SO_4 , 10% H_2O e 80% etanol).

Tabela 5.3. Densidade de poros aproximada dos óxidos produzidos com os diferentes eletrólitos utilizados.

Tipo de eletrólito	Densidade de poros (poros/ μm^2)
Sulfúrico	2236
80% etanol	1058
1% PFOTES	1018
2% PFOTES	1004
3% PFOTES	906
2% PFOTES, t=30 min	890
2% PFOTES, t=120 min	1255
2% PFOTES, t=240 min	1271

Foram feitos mapas de composição elementar com energias de 15 e 7 keV com vista de topo, apresentados nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19. Os resultados de porcentagem em peso estão apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5. A partir da análise dos mapas, percebe-se que o alumínio (Al), oxigênio (O) e enxofre (S) aparecem distribuídos em toda a área analisada, como era esperado. Os elementos que

caracterizam o fluorsilano, silício (Si), flúor (F) e carbono (C), estão concentrados em pontos específicos na superfície.

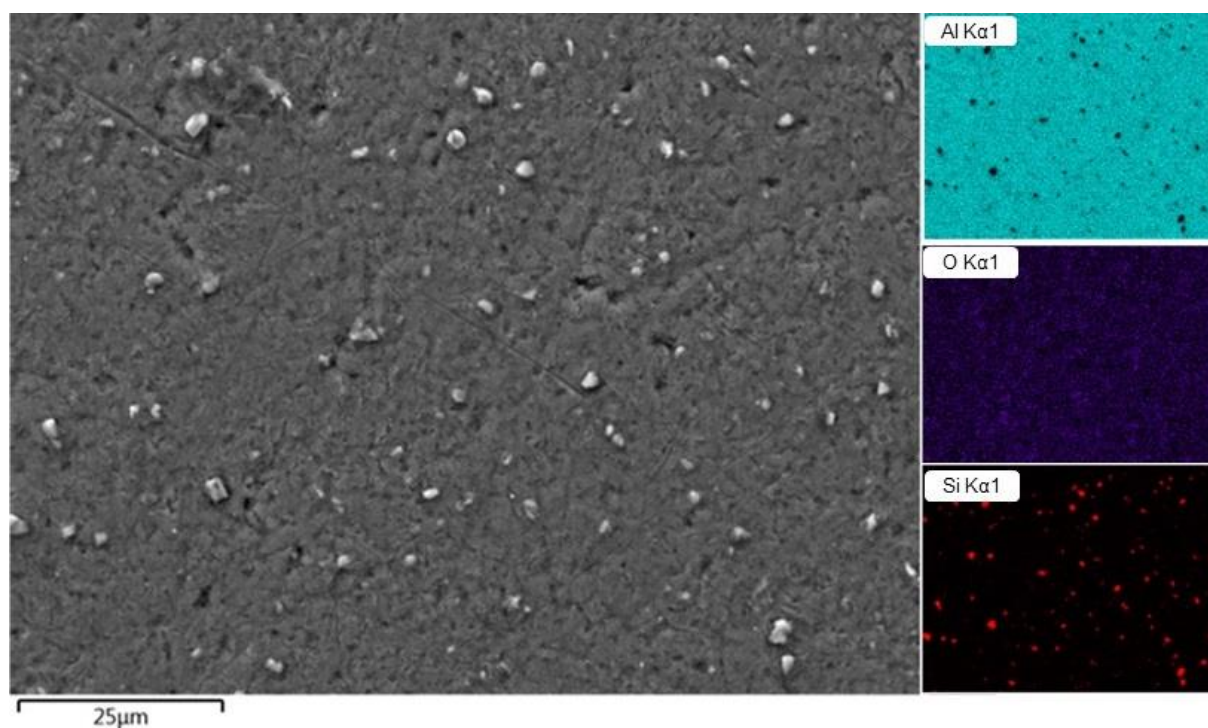


Figura 5.17. Mapa de composição elemental com energia de 15 keV.

Tabela 5.4. Composição elemental obtida para energia de 15 keV.

Elemento	% (em peso)	σ
Al	87,7	0,1
O	9,8	0,1
Si	1,8	0,0
F	0,4	0,0
S	0,3	0,0

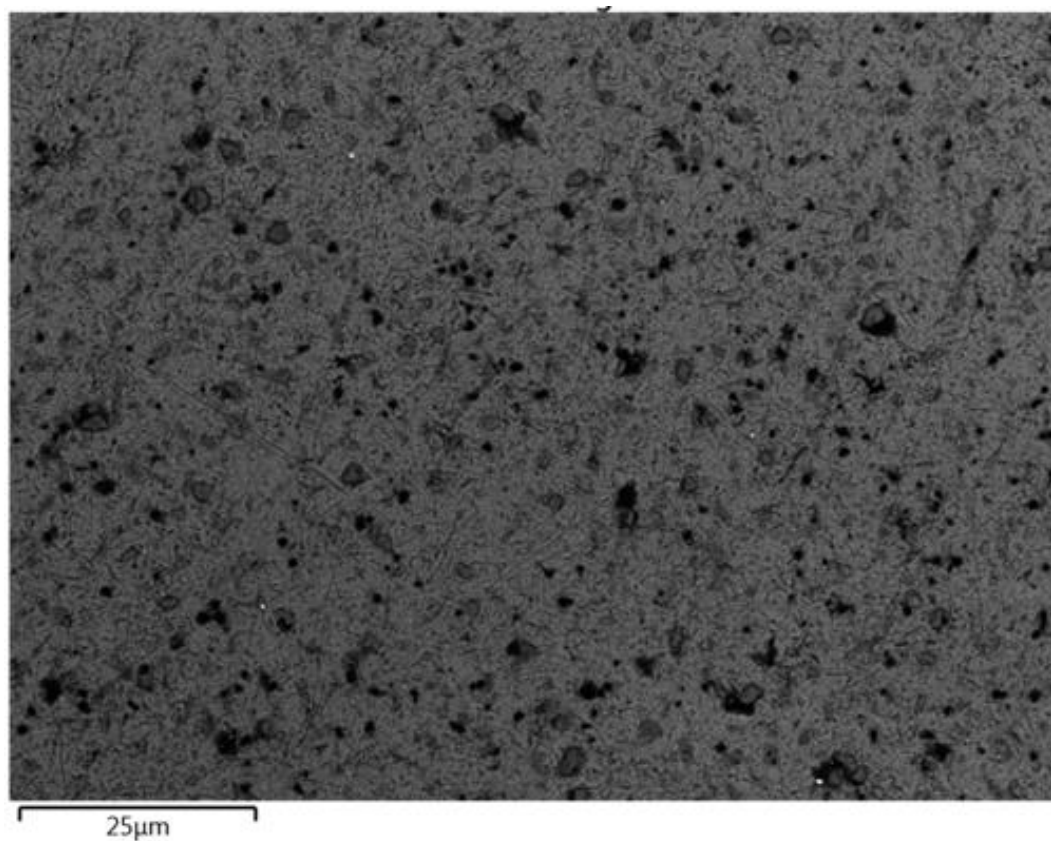


Figura 5.18. Imagem de MEV com energia de 7 keV.

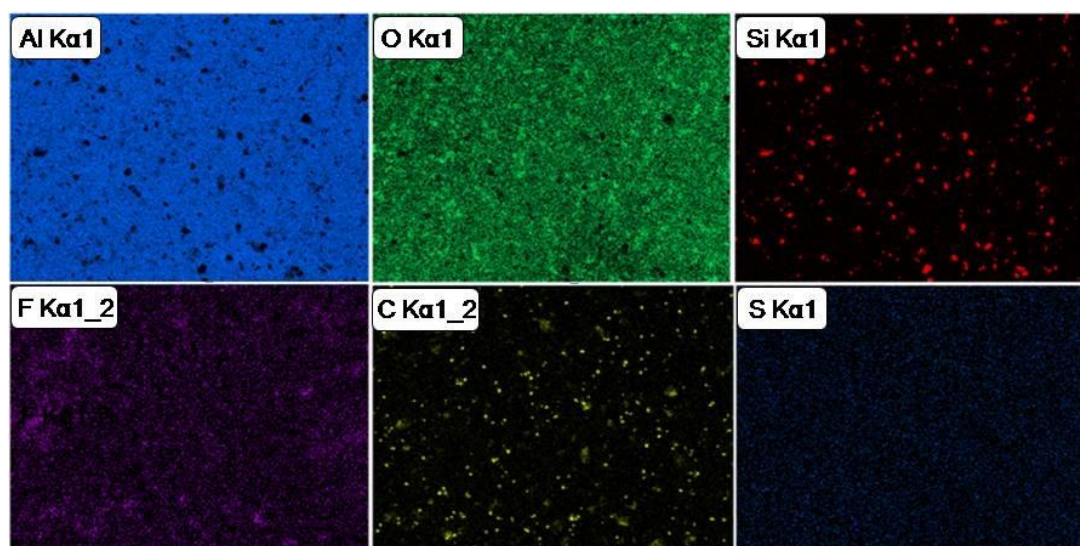


Figura 5.19. Mapa de composição elementar com energia de 7 keV.

Tabela 5.5. Composição elemental obtida para energia de 7 keV.

Elemento	% (em peso)	σ
Al	77,7	0,1
O	18,0	0,1
Si	2,0	0,0
S	1,0	0,0
F	0,8	0,0
C	0,5	0,1

A fim de verificar se o fluorsilano concentra em alguns pontos do óxido como aglomerados, foram feitas análises pontuais em duas regiões diferentes, como mostra a Figura 5.20. Os espectros gerados estão apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22. No ponto 1, o que seria uma região de um dos aglomerados identificados anteriormente, a composição é silício (Si), oxigênio (O), flúor (F), carbono (C) e alumínio (Al). Já no ponto 2, a composição é alumínio (Al) e oxigênio (O), indicando que naquele local há somente alumina.

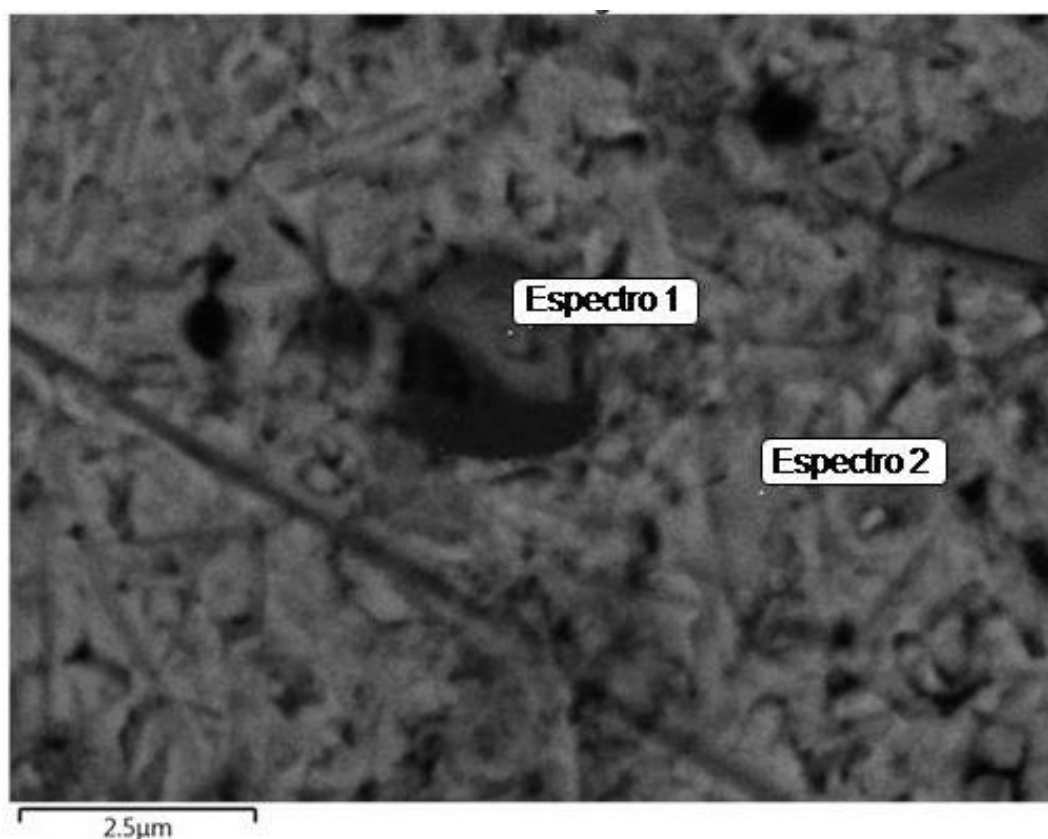


Figura 5.20. Imagem de MEV com os dois pontos analisados por EDS.

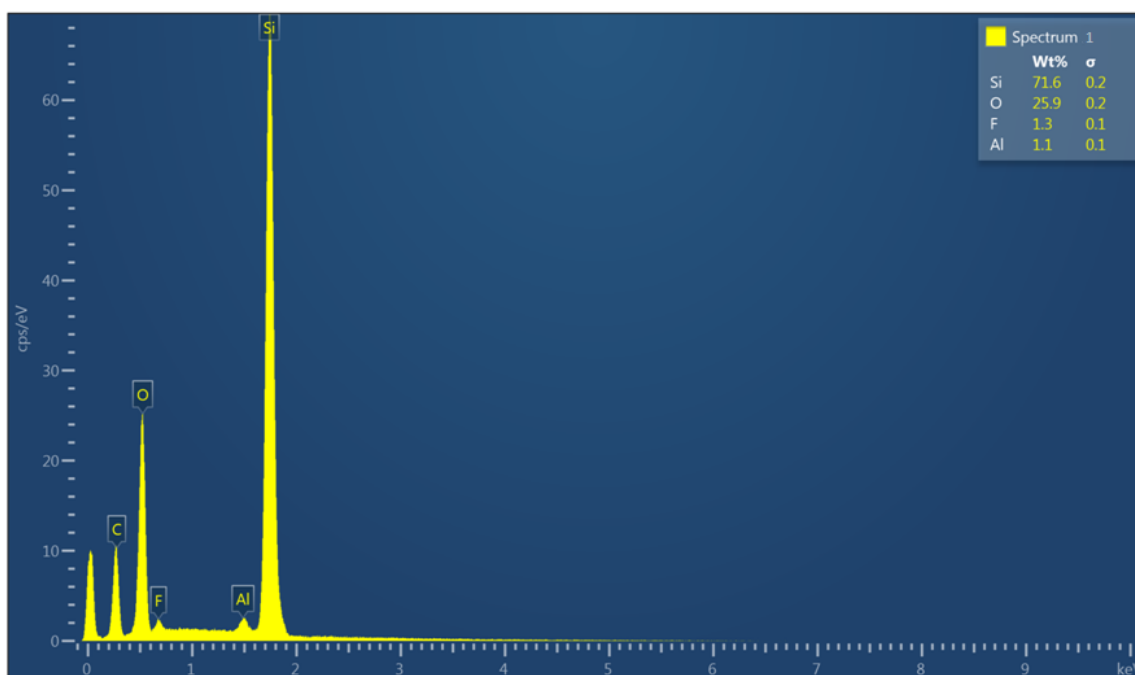


Figura 5.21. Espectro do ponto 1.

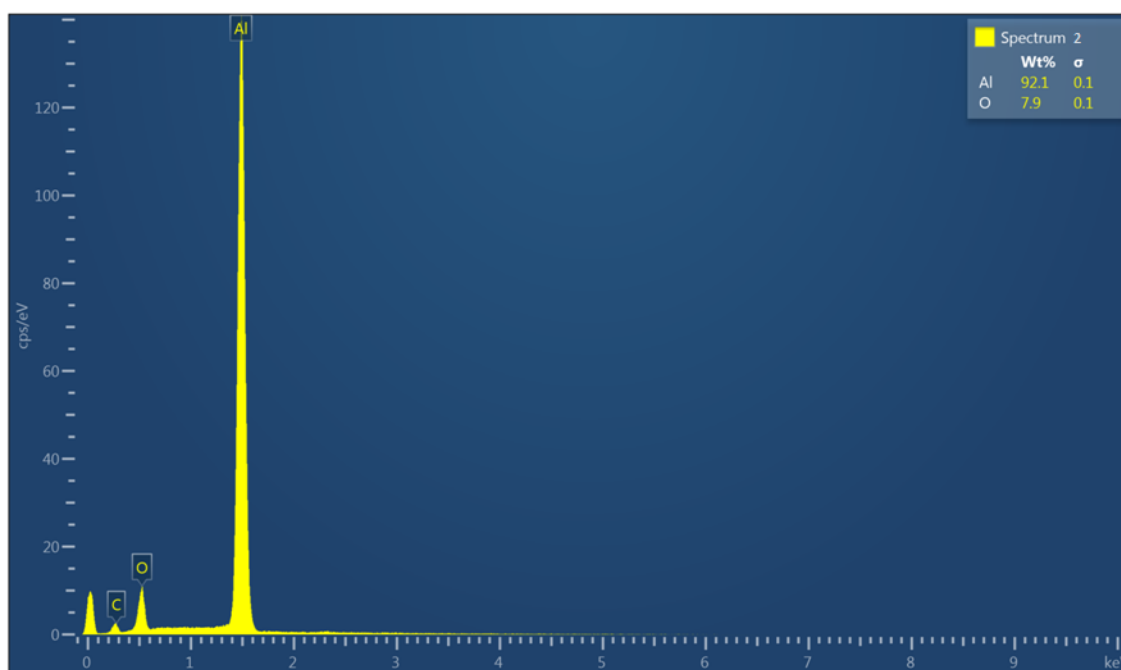


Figura 5.22. Espectro do ponto 2.

Baseado no processo de silanização encontrado na literatura, foi proposto um mecanismo para a incorporação do fluorsilano, representado na Figura 5.23. Após a

hidrólise, a condensação pode ocorrer entre o grupo silanol e hidróxi da alumina ou entre silanóis de duas moléculas de PFOTES.

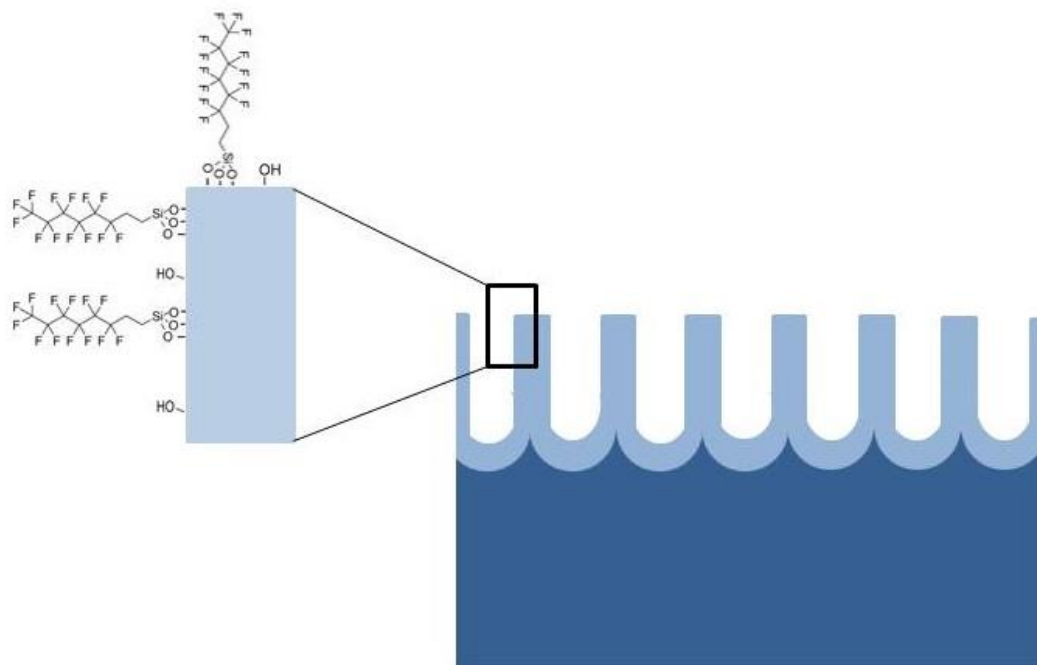


Figura 5.23. Silanização durante a formação do óxido anódico.

5.5 Voltametria

A Figura 5.24 apresenta o comportamento da corrente em função do potencial (velocidade de varredura de 0,001 V/s) para uma peça de alumínio AA1100. O ponto de intersecção das retas tangentes foi definido como o potencial de pite. A média das medidas realizadas foi -0,32 V (em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio) ($\pm 0,018$) e o potencial escolhido para os ensaios de cronoamperometria foi de -0,35 V (em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio).

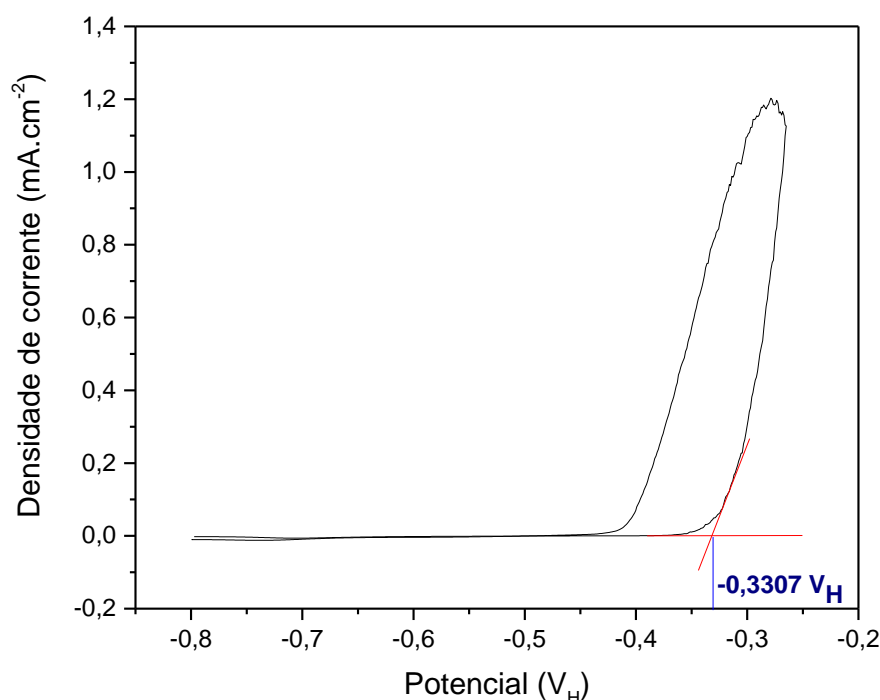


Figura 5.24. Gráfico da densidade de corrente em função do potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio do alumínio AA1100.

5.6 Cronoamperometria

Voltametrias de filmes porosos espessos têm resultados pouco reprodutivos, não sendo viável caracterizar comparativamente a resistência de anodizados pelo potencial de pite. Portanto, amostras foram polarizadas em potencial acima do potencial de pite da liga de alumínio AA1100. O tempo até certo valor de densidade de corrente seja atingida foi definido como o tempo de nucleação de pite.

As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam o comportamento da corrente em função do tempo na cronoamperometria com uma aquisição por segundo e *cutoff* em 1 mA. A amostra de anodização sulfúrica tradicional foi a que apresentou menor resistência. Após a nucleação do pite nos primeiros segundos de ensaio, a corrente aumentou rapidamente. Esse comportamento se repetiu na triplicata para anodização sulfúrica tradicional, embora só uma curva esteja apresentada nos gráficos. Amostras anodizadas com etanol tiveram comportamento intermediário. O tempo para nucleação de pites foi maior que em amostras anodizadas apenas em solução aquosa de ácido sulfúrico. Assim como para anodização sulfúrica

tradicional, o comportamento se repetiu na triplicata, embora só uma curva esteja apresentada.

Para análise da resistência do óxido obtido por anodização e silanização simultâneas foram utilizadas quatro amostras que tiveram adição de 2% PFOTES no banho de anodização. Essas amostras apresentaram comportamentos diferentes. Duas delas, apresentadas como as curvas em azul e rosa, tiveram maior tempo para a nucleação de pites, mas atingiram a corrente limite antes do fim do ensaio. Já as amostras correspondentes as curvas verde e vermelho, não atingiram a corrente limite. Verifica-se que o tempo de nucleação dos pites é aproximadamente o mesmo. A densidade de corrente atingida na amostra da curva verde foi menor, indicando que existem menos pites ou que a área ativa é menor.

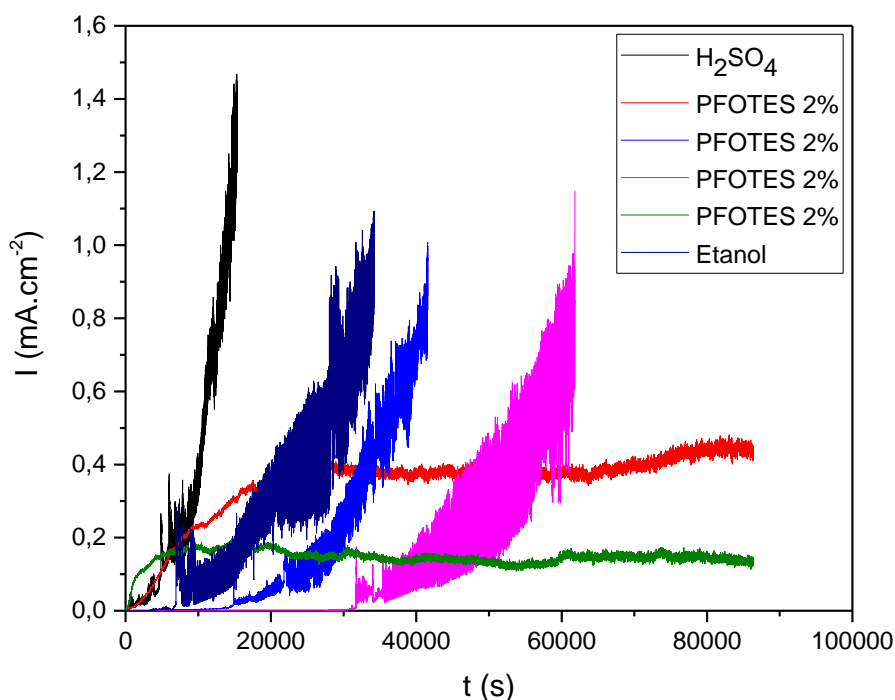


Figura 5.25. Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de cronoamperometria de amostras anodizadas de alumínio AA1100.

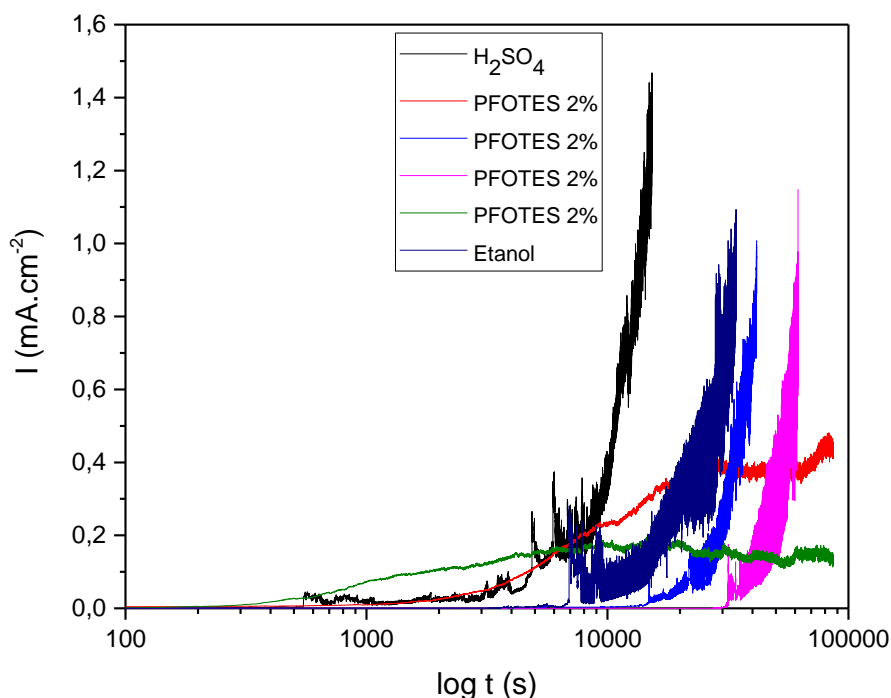


Figura 5.26. Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de cronoamperometria de amostras anodizadas de alumínio AA1100, com eixo das abscissas em logarítmo base 10.

A Figura 5.27 apresenta o comportamento da corrente em função do tempo após a função smooth, com 1500 pontos, para melhor análise. Foram escolhidas três densidades de corrente: 0,2, 0,4 e 0,6 mA/cm². A curva em verde (PFOTES 2%) não atinge nenhuma dessas correntes. Considerando 0,2 mA/cm², as curvas em preto (anodização sulfúrica tradicional) e vermelho (2% PFOTES) atingem essa corrente em cerca de 8400 segundos de ensaio. A curva em azul escuro (anodização com 80% etanol), azul (2% PFOTES) e rosa (2% PFOTES) em 16560, 29010 e 46940 segundos, respectivamente. Em 0,4 mA/cm², as curvas em preto (anodização sulfúrica tradicional), azul escuro (anodização com 80% etanol), azul (2% PFOTES) e rosa (2% PFOTES) atingem essa corrente em 10320, 23120, 33080 e 54600 segundos, respectivamente. A curva em vermelho (2% PFOTES) atinge 0,4 mA/cm² em 69600 segundos, o que não ocorre se for escolhida uma corrente maior para a nucleação de pites, como 0,6 mA/cm². Por fim, as curvas em preto (anodização sulfúrica tradicional), azul escuro (anodização com 80% etanol), azul (2% PFOTES) e rosa (2% PFOTES) atingem 0,6 mA/cm² em 11120, 28370, 37260 e 57180 segundos, respectivamente.

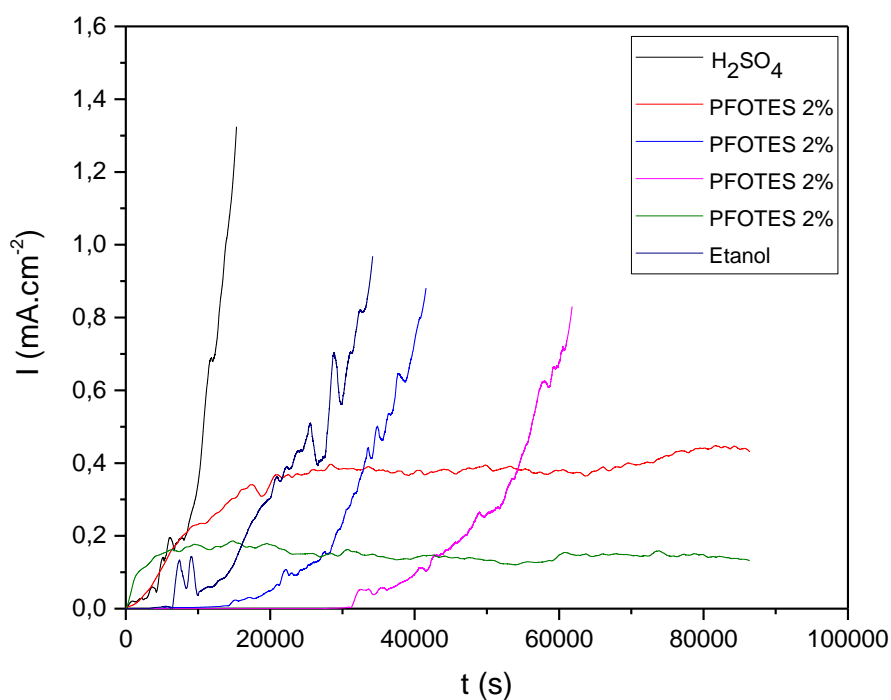


Figura 5.27. Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de cronoamperometria de amostras anodizadas de alumínio AA1100 após a função smooth (1500 pontos).

5.7 Névoa salina

A Figura 5.28 mostra amostras anodizadas de alumínio AA2024 submetidas ao ensaio de névoa salina durante 24 e 48 horas. Em ambos, as amostras que apresentam maior quantidade de produto de corrosão foram as correspondentes à anodização sulfúrica e as que apresentaram menor produto de corrosão foram anodizadas com PFOTES. A amostra anodizada com PFOTES e ensaiada por 24 horas se manteve intacta.

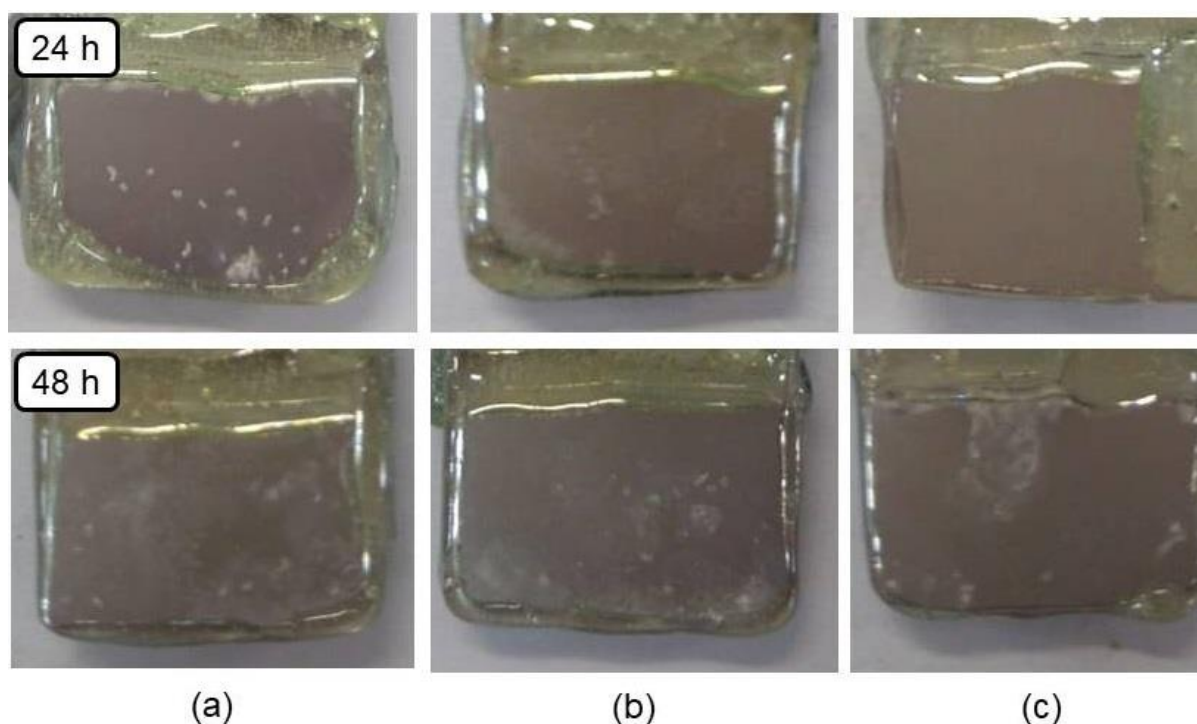


Figura 5.28. Superfície das amostras após ensaio de névoa salina. (a) anodização sulfúrica; (b) anodização sulfúrica-alcoólica; (c) anodização sulfúrica alcoólica com 2% PFOTES.

Três amostras de cerca de $1,2 \text{ cm}^2$ ficaram expostas durante 24 horas na câmara de névoa salina. Em todas é possível ver uma grande quantidade de precipitados, possivelmente de Al-Cu-Fe-Mn e Al-Cu-Mg (PINHEIRO, 2015). A amostra de anodização sulfúrica tradicional foi a que apresentou maior formação de produto de corrosão. Apresentou, também, majoritariamente corrosão por pites (pites circulados em vermelho), como pode ser visualizado na Figura 5.29. Foram identificados $28,8 \text{ pites/cm}^2$, sendo o maior deles com mais de $200 \mu\text{m}$ de diâmetro. A amostra anodizada em eletrólito com adição de etanol (Figura 5.30) apresentou corrosão filiforme e $23,4 \text{ pites/cm}^2$. A amostra que teve adição de PFOTES no eletrólito foi a que apresentou o melhor resultado, um único pite foi detectado (circulado em vermelho), representando $1,7 \text{ pites/cm}^2$ (Figura 5.31).

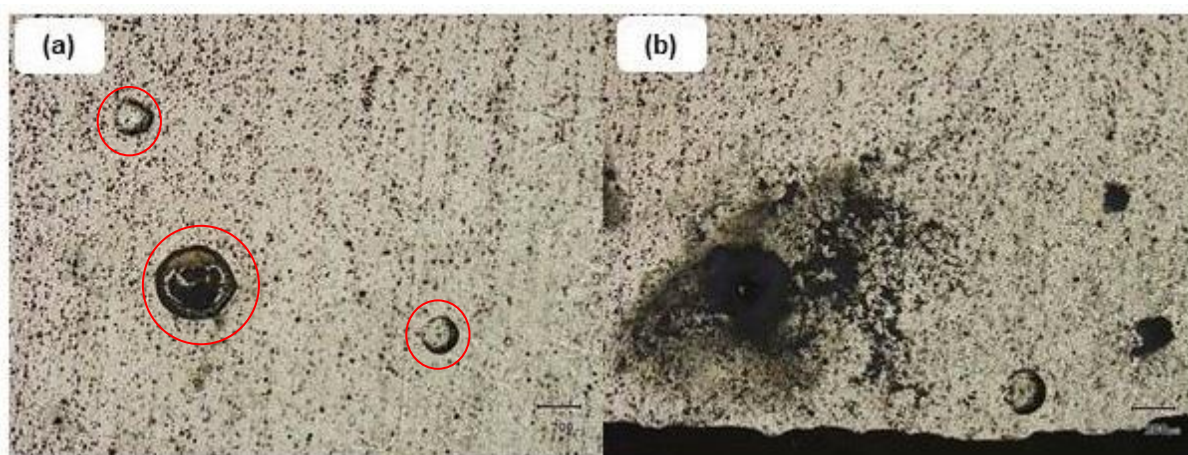


Figura 5.29. Imagens de MO da amostra de anodização sulfúrica e submetida à névoa salina por 24h. (a) região central (b) região próxima a resina.



Figura 5.30. Imagem de MO da amostra anodizada com etanol e submetida à névoa salina por 24h.



Figura 5.31. Imagem de MO da amostra anodizada com 2% PFOTES e submetida à câmara de névoa salina por 24h.

A degradação das amostras foi maior no caso da exposição por 48h, mas o padrão se manteve. A maior quantidade de produto de corrosão foi encontrada na amostra de anodização sulfúrica (Figura 5.32). A corrosão filiforme das nas amostras anodizadas com etanol ficou mais pronunciada (Figura 5.33).

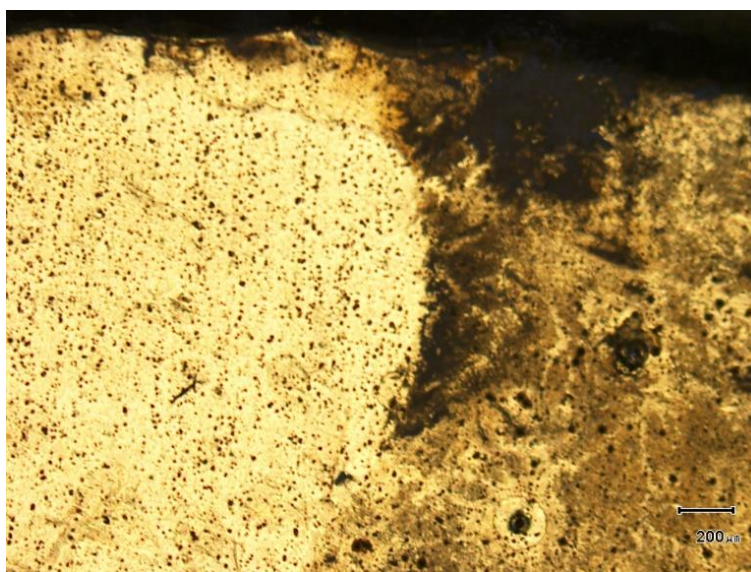


Figura 5.32. Imagem de MO da amostra de anodização sulfúrica e submetida à câmara de névoa salina por 48h.

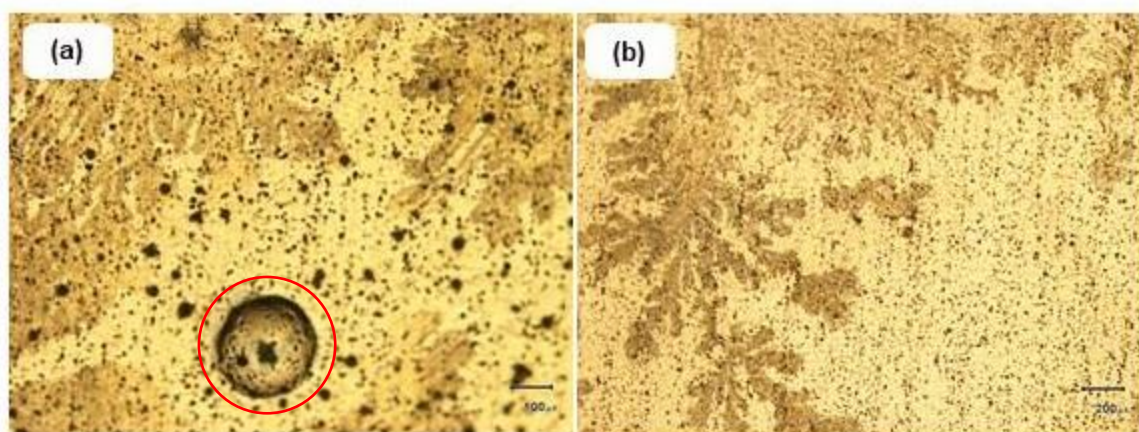


Figura 5.33. Imagens de MO da amostra anodizada com etanol e submetida a câmara de névoa salina por 48h. (a) pite (circulado em vermelho) e corrosão filiforme; (b) região apenas com corrosão filiforme.

As aureolas da Figura 5.34 provavelmente ocorrem devido à acidez provocada pela hidrólise do Al^{3+} dissolvido que sai dos pites e ataca o óxido.

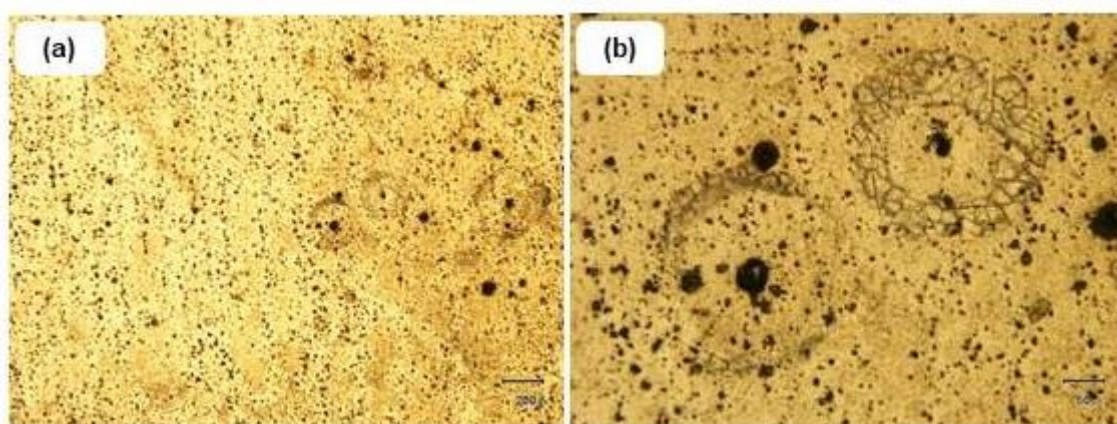


Figura 5.34. Imagens de MO da amostra anodizada com 2% PFOTES e submetida a câmara de névoa salina por 48h. (a) vista geral; (b) detalhe.

6 CONCLUSÕES

- Demonstrou-se por meio deste trabalho que a adição de etanol no eletrólito produz óxidos menos hidrofílicos que a anodização sulfúrica tradicional, tendo um aumento do ângulo de contato de 46,8° para 71,7°;
- A hidrofobicidade foi obtida com a adição de PFOTES. Ângulos de até 124° são obtidos pelo processo de anodização com silanização simultânea desenvolvida. Estes ângulos de contato são superiores aos obtidos com apenas incorporação de etanol;
- Através do ensaio de cronoamperometria, verifica-se que o óxido produzido com PFOTES é mais resistente, mas há uma grande dispersão nos resultados. Isso ocorre provavelmente devido ao ensaio ser uma condição muito agressiva e ser muito sensível a defeitos na superfície do óxido;
- A técnica desenvolvida para anodização e silanização simultâneas da superfície de liga de alumínio AA2024 diminui a corrosão atmosférica em névoa salina grandemente. Em menor escala, a incorporação de etanol no eletrólito também diminui a corrosão atmosférica em névoa salina;
- O mecanismo de incorporação de fluorsilano e sua fixação/reticulação na superfície possivelmente são favorecidos pela acidez local devido à formação de óxido e dissolução com posterior hidrólise do alumínio (Al);
- A anodização com adição de 1, 2 e 3 % de PFOTES produz óxidos com pequenos aglomerados de moléculas do fluorsilano localizados em alguns pontos do óxido. A porosidade dos filmes de óxido é uma desvantagem, pois os líquidos são rapidamente absorvidos e tem acesso ao metal. Dessa forma, a resistência à corrosão poderia ser aumentada com o bloqueio dos poros, seja por selagem ou adição de maiores concentrações de PFOTES a fim de intensificar a sua fixação no óxido;
- O mesmo eletrólito com PFOTES pode ser reutilizado para produzir várias amostras, sem prejuízo em termos de ângulo de contato. Isso indica que as reações de hidrólise ocorrem lentamente.

7 TRABALHOS FUTUROS

Se propõe a realização da determinação de ângulo de contato após ensaio de névoa salina, a fim de avaliar a fixação do fluorsilano no óxido. Além disso, seria interessante produzir amostras com maiores concentrações de PFOTES no eletrólito para verificar se além da deposição de silano na superfície ocorre incorporação dentro dos poros. O estudo da velocidade da reação de hidrólise do PFOTES no meio utilizado é importante para determinar a durabilidade do eletrólito.

Com objetivo de aumentar a resistência à corrosão, as placas de alumínio anodizado podem ser seladas, inclusive com soluções contendo fluorsilano. A incorporação de outros silanos pode ser estudada como uma forma de aumentar a eficiência do método.

REFERÊNCIAS

- ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹.** Analytical and Bioanalytical Chemistry. Vol. 408 (13), p. 3373-3379, 2016.
- BRASSARD, J. SARKAR, D. K. PERRON, J. **Fluorine based superhydrophobics coatings.** Applied Sciences, Vol. 2, p. 453-464, 2012.
- CHEN, Y. et al. **Surface modification of nano-porous anodic alumina membranes and its use in electroosmotic flow.** Sensors and Actuators B, Elsevier, Vol. (145), p. 575–582, 2010.
- DEMOPOULOS, J. **Corrosion resistance of silane coatings on aluminum and magnesium alloys.** Honors Research Projects, 551, 2017.
- FONDEUR, F. KOENIG, J. L. **FT-IR Characterization of the Surface of Aluminum as a Result of Chemical Treatment.** The Journal of Adhesion, Taylor & Francis, Vol. 40, p. 189-205, 1993.
- HENLEY, V.F. **Anodic oxidation of aluminum alloys.** 2 Edición, UK: Editorial Board, 1982.
- JENNY, A. **The Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys.** 2 ed. London: Charles Griffin, 1950.
- KEHRWALD, A. M. *et al.* **Comportamento hidrofóbico e oleofóbico de revestimento polimérico a base de fluorsilano.** 10CBPol
- LAW, K. Y. ZHAO, H. **Surface Wetting.** Characterization, Contact Angle, and Fundamentals. Springer, 2016.
- LEE, W.; PARK, S. J. **Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures.** Chemical Reviews, Ed. ACS Publications, Vol. 114, p. 7487-7556, 2014.
- LIU, W. *et al.* **Fabrication of the superhydrophobic surface on aluminum alloy by anodizing and polymeric coating.** Applied Surface Science, Vol. 264, p. 872-878, 2013.
- MACK, H. **Silane oligomers: a class of their own.** Silanes and Other Coupling Agents, Vol. 3, p. 11-20, 2004.
- MELO, Y. R. **Desarrollo de baños de anodización sulfúrica-silánica para La obtención de alta hidrofobicidade em alumínio.** Trabajo de Diplomación, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MIN, Y. LIU, W. HAN, Q. CHEN, X. **A novel combination approach for the preparation of superhydrophobic surface on copper and the consequent corrosion resistance.** Corrosion Science, Elsevier, Vol. 110, p. 105-113, 2016.

PINHEIRO, J. S. **Estudo da corrosão localizada das ligas AA 2024 e AA 2198 endurecidas por precipitação.** Trabalho de Diplomação. Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

SEGATELLI, M. G. et al. **Compósitos de polipropileno e fibras curtas de sílica.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Vol. 33, p. 95-102, 2012.

THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. **Anodic Films on Aluminium.** Treatise on Materials Science and Technology, Corrosion: Aqueous Process and Passivation; Scully, J. C., Ed.; Academic Press: New York, p. 286-287, 1983.

THOMPSON, G. E. *et al.* **Control of morphology and surface wettability of anodic niobium oxide microcones formed in hot phosphate-glycerol electrolytes.** ElectrochimicaActa, Elsevier, Vol. 56, p. 7446-7453, 2011.

VOELCKER, N. H. JANI, A. M. M. ANGLIN, E. J. MCINNES, S. J. P. LOSIC, D. SHAPTER, J. G. **Nanoporous anodic aluminium oxide membranes with layered surface chemistry.** Chemical Communications, 2009.

VOELCHER, N. H. JANI, A. M. M. KEMPSON, I. M. LOSIC, D. **Dressing in layers: layering surface functionalities in nanoporous aluminum oxide membranes.** Angew.Chem. Int. Ed. 49, p. 7933-7937, 2010.

WANG, Y. LI, Y. WANG, F. **Polymeric organo-silane coatings for aluminum alloy corrosion protection by self-assembled method.** E-Journal of Chemistry, Vol. 9(1), p. 435-442, 2012.

WANG, H. K. *et al.* **Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles Prepared by Microemulsion Method as Catalyst for Epoxidation of Styrene.** Journal of Nanomaterials, Vol. 2010, p. 1-8, 2012.

WHELAN, M. CASSIDY, J. DUFFY, B. **Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodized aluminium.** Surface & Coatings Technology, Vol. 235, p. 86-96, 2013.

YANIV, A. E. FIN, N. DODIUK, H. KLEIN, I. E. **Oxide Treatments of Al 1100 for Adhesive Bonding Surface Characterization.** Applications of Surface Science, Vol. 20, p. 538-548, 1985.

YEROKHIN, A. KHAN, R. H. U. **4 - Anodising of light alloys.** Surface Engineering of Light Alloys. Woodhead Publishing, p. 83-109, 2010.

ZECCHINA, A. COLUCCIA, S. MORTERRA, C. **Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Oxide surfaces.** Applied Spectroscopy Reviews, Taylor & Francis, Vol. 21, p. 259-310, 1995.